

Reaktionstechnische und kinetische Untersuchung des Diesel-Oxidations- Katalysators: Experiment und Simulation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von Markus Herrmann, M.Sc.
aus Seeheim-Jugenheim

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Koreferent: Prof. Dr. Christian Hess

Tag der Einreichung: 29. Mai 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2017

Darmstadt 2017

D17

Herrmann, Markus: **Reaktionstechnische und kinetische Untersuchung des Diesel-Oxidations-Katalysators: Experiment und Simulation**

Dissertationsort: Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TU-Prints: 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2017

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Vogel in der Zeit vom 1. Januar 2013 bis 31. Mai 2016 im Fachbereich Chemie am Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen:

M. Herrmann, R. E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, Propene induced reversible deactivation effects in Diesel Oxidation Catalysts, *Applied Catalysis B*, submitted (2017).

M. Herrmann, S. Malmberg, A. Drochner, H. Vogel, R. Hayes, M. Votsmeier, HC-Induced Deactivation in CO Conversion at Diesel Oxidation Catalysts. *Emission Control Science and Technology*, 2(4), (2016) 181-187.

Tagungsbeiträge:

Jahrestreffen Deutscher Katalytiker (16. -18. März 2016), Weimar: Simulation of HC induced Deactivation Effects in Diesel Oxidation Catalysts.

CAPOC (28. - 30. Oktober 2015), Brüssel: Hydrocarbon induced Dactivation Effects in Diesel Oxidation Catalysts.

MODEGAT (13. - 15. September 2015), Bad Herrenalb: Activation and Deactivation Effects in Diesel Oxidation Catalysts.

Markus Herrmann
Am Sandweg 29
64560 Riedstadt

Darmstadt, den 13. Mai 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch zu unternommen zu haben.

Unterschrift

Markus Herrmann
Am Sandweg 29
64560 Riedstadt

Darmstadt, den 13. Mai 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift

Markus Herrmann
Am Sandweg 29
64560 Riedstadt

Darmstadt, den 13. Mai 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronisch veröffentlichte Dissertation mit der zur Veröffentlichung freigegebenen Version identisch ist.

Unterschrift

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Markus Herrmann,
geboren am 04.11.1987 in Seeheim-Jugenheim
ledig

Promotion

Seit 01/2013 Industriepromotion bei Umicore AG & Co. KG zum Thema: „Reaktions-
technische und kinetische Untersuchung des Diesel-Oxidations-
Katalysators: Experiment und Simulation“, akademische Betreuung
durch Prof. Dr.-Ing. H. Vogel an der Technischen Universität Darmstadt

Studium

04/2011-11/2012 Masterstudium Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Schwerpunkt: Technische Chemie,
Abschluss: M. Sc. Chemie
Master-Thesis: Master-Thesis: Transiente Abläufe in der Diesel-Hybrid-
Katalyse: Experimente und Simulation

10/2007-03/2011 Bachelorstudium Chemie an der Technischen Universität Darmstadt,
Abschluss: B. Sc. Chemie
Bachelor-Thesis: Electron Diffusion in TiO₂-Phytate Films investigated
at Generator-Collector Electrode Junctions
Erasmus-Aufenthalt an der University of Bath (09/2009-06/2010)

Schulbildung

2004-2007 Abitur, Bertolt-Brecht-Schule in Darmstadt

1998-2004 Mittelstufe, Luise-Büchner-Schule in Groß-Gerau

1994-1998 Grundschule, Crumstadt

Darmstadt, den 13. Mai 2018



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	- 10 -
1.1.	Motivation	- 10 -
1.2.	Aufgabenstellung	- 14 -
2.	Stand der Wissenschaft und Technik.....	- 17 -
2.1.	Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC)	- 17 -
2.1.1.	Zonen-Applikationen im DOC.....	- 18 -
2.1.2.	Betriebsbedingungen des DOCs	- 18 -
2.2.	Simulationsmodelle Diesel-Oxidations-Katalysator	- 21 -
2.2.1.	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	- 21 -
2.2.2.	Hougen-Watson-Mechanismus.....	- 22 -
2.2.3.	Voltz-Kinetik	- 22 -
2.2.4.	Weiterentwicklungen der Voltz-Kinetik	- 23 -
2.2.5.	Weiterentwicklungen im Hauptbezug auf PKW-Applikationen.....	- 25 -
2.3.	Deaktivierungen des DOCs.....	- 27 -
3.	Methoden	- 30 -
3.1.	Experimentelles	- 30 -
3.1.1.	Katalysatoren	- 30 -
3.1.2.	Aufbau Prüfstand	- 31 -
3.1.3.	Versuchsdurchführung	- 32 -
3.2.	Modellierung	- 35 -
3.2.1.	Grundlagen Modellierung	- 35 -
3.2.2.	LKW-Modell	- 37 -
3.2.3.	PKW-Modell.....	- 39 -
3.2.4.	Deaktivierungs-Modell	- 41 -
4.	Ergebnisse und Diskussion	- 43 -
4.1.	Simulation von PKW-Fahrzyklen.....	- 43 -
4.2.	HC-induzierte Katalysator-Deaktivierung	- 59 -
4.2.1.	Charakterisierung des HC-induzierten Deaktivierungseffektes	- 60 -
4.2.2.	Simulation von PKW-Fahrzyklen unter Berücksichtigung der Katalysator-Deaktivierung.....	- 90 -
4.3.	Zonenapplikationen im DOC.....	- 98 -
5.	Zusammenfassung	- 116 -
6.	English Summary.....	- 122 -
7.	Ausblick.....	- 127 -

1. Einleitung

1.1. Motivation

Seit Ende des Zweiten Weltkrieges sind die Produktionszahlen von Automobilen kontinuierlich angestiegen (siehe Abbildung 1). Im Jahr 2011 erreichte die Zahl an weltweit zugelassenen Neufahrzeugen den Rekordwert von 80,1 Millionen Stück^[OIC2011].

Entwicklung der Fahrzeugproduktion seit 1900

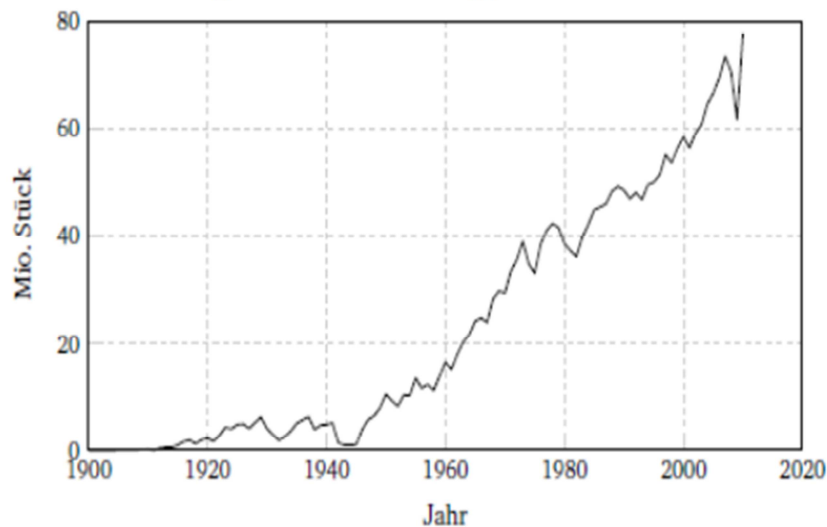


Abbildung 1: Graphische Darstellung der weltweiten Automobilproduktion seit 1900 (inklusive LKW und Busse)^[War2010].

Mit dem stetigen Zuwachs an Automobilen sind enorme Schadstoffausstöße an Kohlenstoffmonoxid (CO), unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HCs) und Stickoxiden (NO_x) verbunden.^[Nel2008, Chi2012, Twi2011, Wes1994] Die damit einhergehende Abnahme an Luftqualität trat zum ersten Mal in den Ballungsgebieten an der Westküste der USA bereits in den 40iger Jahren des letzten Jahrhunderts auf. Die Verbindung zwischen Schadstoffbelastung und Straßenverkehr wurde 1950 von Haagen-Smit nachgewiesen^[Tao2010]. Erste gesetzliche Regularien für zulässige Schadstoffausstöße existieren bereits seit Mitte der 60iger Jahre des 20. Jahrhunderts in den USA („Air Pollution Act“). Doch erst der 1970 verabschiedete „Clean Air Amendments Act“ reduzierte Fahrzeugemissionen um über 90 %^{[Twi2011], [Tao2010]}. In Europa wurden entsprechende Restriktionen in den 1980iger Jahren eingeführt^[Rau2005]. Seit dieser Zeit wurden die Richtlinien für zulässige Schadstoffausstöße immer weiter verschärft^[Ste1994]. In der

Europäischen Union gibt es seit 1993 einheitliche Abgasnormen, die diesen Trend belegen (siehe Tabelle 1)^[Die2011].

Tabelle 1: EU-Abgasnormen für PKWs^[Die2011].

Stufe	Inkrafttreten	CO /g km ⁻¹	HC* /g km ⁻¹	HC+NO _x /g km ⁻¹	NO _x /g km ⁻¹	PM** /g km ⁻¹
Dieselfahrzeuge						
Euro 1	1992	2.72	-	0.97	-	0.14
Euro 2	1996	1.0	-	0.7	-	0.08
Euro 3	2000	0.64	-	0.56	0.5	0.05
Euro 4	2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro 5a	2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Euro 5b	2012	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Euro 6	2014	0.50	-	0.17	0.08	0.005
Benzinfahrzeuge						
Euro 1	1992	2.72	-	0.97	-	-
Euro 2	1996	2.2	-	0.5	-	-
Euro 3	2000	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro 4	2005	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro 5	2009	1.0	0.10	-	0.06	0.005
Euro 6	2014	1.0	0.10	-	0.06	0.005

*HC = Kohlenwasserstoffe

**PM = Partikelmasse

Zur Einhaltung der Richtlinien werden verschiedene Katalysatoren und Katalysatorsysteme zur Abgasnachbehandlung eingesetzt^[Gut2007,Mat2004,Wan2015Res2015,Kol1997]. Die Abgaszusammensetzung des Ottomotors erlaubt die Verwendung eines Drei-Wege-Katalysators (TWC, Three-Way-Catalyst), welcher die Schadgase CO, HC und NO_x in CO₂, H₂O und N₂ umwandelt^[Twi2011,Mat2004,Wan2015]. Im mageren Diesellabgas hingegen ist der Einsatz eines Drei-Wege-Katalysators wegen des Sauerstoffüberschuss nicht möglich. Hier wird ein System aus verschiedenen Bauteilen eingesetzt^[Res2015,Kol1997]. Prinzipiell besteht das Diesellabgas-Nachbehandlungssystem aus drei Haupteinheiten. Eine wird zur Oxidation der Schadgase CO, HC und NO zu CO₂, H₂O und NO₂ genutzt (z.B. DOC: Diesel-Oxidations-Katalysator). Eine weitere Einheit filtert Rußpartikel aus dem Abgas (z.B. DPF: Diesel-Partikel-Filter), während die dritte Einheit zur Umwandlung der NO_x-Gase zu N₂ beiträgt (z.B. SCR: Selektiver-

Katalytischer-Reduktions-Katalysator)^[Tw2011,Res2015]. Diese drei Einheiten müssen nicht strikt nacheinander eingesetzt werden. Die Funktionsweisen können auch in verschiedenen Elementen gekoppelt werden. So oxidiert zum Beispiel ein katalysierender Diesel-Partikel-Filter (cDPF, engl.: Catalyzed Diesel Particulate Filter) die Schadstoffkomponenten und filtert gleichzeitig Ruß aus dem Abgas,^[Lin2002] während ein NO_x-Speicher-Katalysator (NSC, engl.: NO_x-Storage-Catalyst) die Wirkungsweisen eines DOCs und eines SCR-Katalysators in sich vereint und je nach Betriebsweise Schadgase oxidiert oder eingespeicherte NO_x-Moleküle reduziert^[Tw2011,Jab2014,Mes2010].

Die trotz der Abgasnachbehandlungseinheiten von Diesel- und Benzinfahrzeugen ausgestoßenen Emissionen werden unabhängig von der Kraftstoffart über gesetzlich vorgeschriebene, standardisierte Fahrzyklen ermittelt^[Dem2012,Ach2011,Sch2005]. Diese beinhalten eine Auswahl von Fahrgeschwindigkeiten und Beschleunigungen, um verschiedene Situationen für den Straßenverkehr abzubilden. Fahrzyklen werden üblicherweise an Motor- oder Rollenprüfständen durchgeführt^[Bar2009] und stehen in der Kritik nicht mit realen Fahrbedingungen kompatibel zu sein^[And2006,Hoa2016]. Präzise Computer-Simulationen geben die Möglichkeit die Schadgasausstöße verschiedener Fahrzeuge während unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu berechnen, ohne, dass diese für jeden Fall gemessen werden. So können Aussagen über Schadgasausstöße während Fahrweisen getroffen werden, die nicht von den Fahrzyklen abgebildet werden.

Zudem tragen Computer-Simulationen auch in einem erheblichen Maße zur Kostenreduzierung und zum besseren Verständnis verschiedener Effekte in Katalysatoren bei^[Hau2009,Dub2016,Hau2013,Hau2013_2,Aha2009,Get2009]. Sie sind ein anerkanntes wissenschaftliches Werkzeug, um experimentell nicht messbare Phänomene zu untersuchen, verschiedene Einflussfaktoren auf Schadgasumsätze differenziert von einander zu betrachten, ideale Katalysatorbetriebsbedingungen zu ermitteln und um Katalysatorbausteine zu optimieren^[Lot2015,Opi2015_2,Nod2007,Wan2007].

Für solche Simulationen werden hauptsächlich global kinetische LHHW-Modelle (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) angewendet^[Gut2007]. Die kinetischen Parameter der Modelle werden in erster Linie über eine Anpassung an sogenannte Light-Off/Light-Down-Experimente bestimmt. Diese Experimente werden an Synthesegasprüfständen unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt und basieren auf einem Hochheizen und anschließenden Abkühlen des Katalysators unter einem kontinuierlichen Gasstrom, dessen Zusammensetzung ähnlich dem des Abgases am Fahrzeug ist.

Bei der Bestimmung der kinetischen Parameter ist zu beachten, dass die Katalysatoraktivität nicht konstant bleibt. Während ihrer Einsatzzeit geht die katalytische Wirkung der verschiedenen Abgasnachbehandlungseinheiten spürbar zurück, was auf thermische Deaktivierungen oder Katalysatorgifte, wie Schwefelverbindungen, zurückzuführen ist^[Cle1996,And2006]. Um Modelle zu erhalten, die über möglichst lange Zeiträume das Umsatzverhalten der eingesetzten Katalysatoren korrekt vorhersagen können, werden die zur Bestimmung der kinetischen Parameter herangezogenen Katalysatorproben häufig im Vorfeld künstlich gealtert^[Opi2015].

Neben den Langzeit-Deaktivierungseffekten spielen häufig auch reversible Deaktivierungen, die sich bereits während den Light-Off/Light-Down-Zyklen bemerkbar machen können, eine entscheidende Rolle. Der Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC), der wie bereits erwähnt eine Schlüsselkomponente im Abgasnachbehandlungssystem der Diesel-Fahrzeuge darstellt, ist von solchen Phänomenen besonders stark betroffen. So führen verschiedene Oxidationszustände der katalytisch aktiven Edelmetalle (i.d.R.: Pt oder Pt-Pd)^[Hau2009] genauso wie auf der Katalysatoroberfläche gebildete Kohlenwasserstoffintermediate zu verschobenen Schadgas-Umsatzkurven, anhand derer die Aktivität des DOCs bestimmt wird^[Abe2012]. So ist es unerlässlich sich die Einflüsse der reversiblen Katalysatordeaktivierungen vor Augen zu führen, um präzise LHHW-Modelle zu generieren; berechnen diese doch den Umsatz nur als Funktion der Temperatur und der Konzentration, aber nicht als Funktion der Katalysator-Vorgeschichte.

Neben der Simulation von Fahrzyklen werden LHHW-Modelle wie bereits erwähnt in der Autoabgaskatalyse auch eingesetzt, um Anhaltspunkte über Verbesserungs- und Optimierungsmöglichkeiten des Katalysatordesigns für bestimmte Betriebsbedingungen zu erhalten. Zonenkatalysatoren beinhalten beispielsweise verschiedene Regionen mit unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften und sind folglich für die Kombination verschiedener Katalysatorstärken auf einem gemeinsamen Träger geeignet, wobei es gilt die Auswirkungen der Katalysatorschwächen minimal zu halten.^[Kar2011,Son2016] Dieser Katalysatortyp bildet einen großen Spielraum für modellbasierte Studien und Optimierungen; können so doch die Einflüsse verschiedener Positionierungen und Längenverteilungen unterschiedlicher Zonenabschnitte auf das Katalysatorumsatzverhalten bewertet werden, ohne dass diese durchgehend experimentell getestet werden müssen.

1.2. Aufgabenstellung

Es ist generelle Aufgabe der Reaktionstechnik komplexe Gegebenheiten, die in einem chemischen Reaktor vorliegen, auf das Wesentliche zu reduzieren. Sind die entscheidenden Faktoren bekannt, können mittels getroffener Näherungen vereinfachte Reaktionsmodelle entwickelt werden, die das Reaktions- und Umsatzverhalten eines Reaktors korrekt beschreiben.

Der Diesel-Oxidations-Katalysator weist als Haupt-Forschungsobjekt der vorliegenden Arbeit eine äußerst heterogene und vielseitige Struktur auf. Auf einem wabenförmigen Cordierite-Trägermaterial ist der katalytisch aktive Washcoat aufgetragen, der aus einer uneinheitlichen Al_2O_3 -Porenstruktur besteht, in der wiederum kleinste Edelmetallpartikel und gegebenenfalls Zeolithe eingebettet sind. In diesem Kontext befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Erstellung präziser Reaktionsmodelle dieses Katalysatortyps. Es eruiert auf Grundlage welcher Näherungen die Modelle genaue Vorhersagen über tatsächliche Schadgasumsätze am Fahrzeug treffen, welche Schwächen diese Näherungen beinhalten und in wie weit die entwickelten Modelle zur Optimierung des Katalysatordesigns genutzt werden können.

Eine erste Prämisse an die vorliegende Arbeit ist die Entwicklung eines PKW-Modells für Diesel-Oxidations-Katalysatoren. Dieses soll auf der Basis eines bereits etablierten LKW-Modells aufgebaut werden, dem ein LHHW-(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson)-Mechanismus zu Grunde liegt. Die signifikanten Unterschiede zwischen LKW- und PKW-Abgasen sowie deren Reaktionsbedingungen im Abgasstrang sind bereits aus der Literatur bekannt. Folglich muss vorerst zügig der Stand der Wissenschaft und Technik für die im Rahmen der Arbeit verwendeten Katalysatortechnologien eingestellt werden, bevor dieser weiterentwickelt werden kann. Die geforderten Ansprüche an das PKW-Modell betreffen die korrekte Wiedergabe der Schadgasumsätze an DOCs während der für PKWs typischen Fahrzyklen. Hierbei soll die Bestimmung der kinetischen Modell-Parameter lediglich anhand von Messungen unter kontrollierten Reaktionsbedingungen an Synthesegasprüfständen erfolgen. Berechnet das Modell die Emissionen während verschiedener Fahrzyklen korrekt, kann davon ausgegangen werden, dass es auch für andere „Real-Driving-Bedingungen“ angemessene Werte prognostiziert.

Ein weiterführender Anspruch an die Arbeit ist die experimentelle Untersuchung eines durch C_3H_6 -Intermediate induzierten reversiblen Katalysator-Deaktivierungseffekts, der

typischerweise in LHHW-Reaktionsmodellen nicht berücksichtigt wird. Von den Experimenten werden Aussagen über das Deaktivierungs- und Reaktivierungsverhalten von DOCs erwartet. Es soll erarbeitet werden, in welchem Temperatur-/Zeitbereich standardisierter Light-Off/Light-Down-Zyklen die besagten Intermediate entstehen und wann sie wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Eine durch Experimente fundierte Stellungnahme über den Reaktivierungsmechanismus ist hierbei wünschenswert. Zudem sollen Aussagen über die Auswirkungen der Deaktivierung unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen getroffen werden. Eine Simulation des Effektes mittels eines pseudo-global-kinetischen Modells*, das lediglich die experimentellen Annahmen und keinen definierten Reaktionsmechanismus beinhaltet, wird zur Illustration und zur Diskussion der Phänomene herangezogen.

Letztendlich soll eine Bewertung des Einflusses des HC-induzierten Deaktivierungseffektes auf die Bestimmung der kinetischen Parameter des im ersten Abschnitt der Arbeit entwickelten PKW-Modells ermöglicht werden. Hierzu werden auf Grundlage der experimentellen Untersuchungen verschiedene Messmethoden erarbeitet.

Im abschließenden Teil der Arbeit wird eine in typischen Fahrzyklen nicht auftretende Sonderbetriebsbedingung des Diesel-Oxidations-Katalysators, der sogenannte Heat-Up**, betrachtet. Ziel ist es, Reaktionen, die unter standardisierten Bedingungen nicht auftreten, zu identifizieren und in das LKW-Modell einzufügen. Das Modell soll anschließend zur Simulation und zur Bewertung von Zonenkatalysatoren herangezogen werden, die zum einen besonders wünschenswerte Umsätze während der standardisierten Fahrzyklen, aber auch während der Heat-Up-Phasen vorweisen. Eine modelbasierte Katalysator-Optimierung rundet die Arbeit ab.

**Das pseudo-global-kinetische Modell basiert auf einem LHHW-Ansatz unter Berücksichtigung verschiedener Aktivzentren, die durch HC-Intermediate blockiert werden können. Folglich ist es weder ein mechanistisches Modell, welches Aussagen über den Deaktivierungsmechanismus treffen kann, noch ein standardisiertes LHHW-Modell, welches zur Simulation von Fahrzyklen herangezogen wird. Das Modell basiert lediglich auf den phänomenologischen Beobachtungen des Deaktivierungseffektes und soll zu dessen Illustration beitragen.*

***Unter einem Heat-Up versteht man die Eindosierung einer erhöhten Menge an Treibstoff in den Motorraum, um so den Anteil unverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas zu erhöhen. Die bei der*



HC-Oxidation im DOC frei werdende Wärme soll zur Regeneration des nachgeschalteten DPFs (Rußabbrand) genutzt werden.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

In Folgenden soll auf den aktuellen Stand der Wissenschaft und Technik über DOCs eingegangen werden. Hierzu wird in einem ersten Schritt die Aufgabe des Katalysatortyps kurz vorgestellt bevor auf typische Betriebszustände des DOCs eingegangen wird. Daran anschließend werden bisher entwickelte kinetische Modelle zur Beschreibung der signifikanten Reaktionen in der Dieseloxydationskatalyse und bekannte Deaktivierungseffekte, die die Aktivität der Technologie erheblich schwächen können, genauer betrachtet.

2.1. Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC)

Der Diesel-Oxidations-Katalysator bildet den ersten Kontakt zwischen katalytisch aktivem Material und dem Abgas aus dem Motorraum^[Azi2015]. Als katalytisch aktives Material werden meistens Pt- oder Pt/Pd-Al₂O₃-Mischungen (Washcoats) eingesetzt, die auf ein wabenförmiges aus Cordierite bestehendes Trägermaterial aufgetragen werden^[Hec2001].

Zu den Hauptaufgaben des DOCs zählen neben der Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu CO₂ bzw. CO₂ und H₂O, die Einstellung eines möglichst hohen NO₂/NO_x-Verhältnisses, welches für nachfolgende Abgasnachbehandlungseinheiten benötigt wird (z.B. DPF-Regeneration und fast-SCR)^[Azi2015,Eth2015,Sha2015]. Bei Technologien, deren Einsatzbereiche Fahrzeuge mit niedrigen Abgastemperaturen beinhalten, werden dem edelmetallhaltigen Washcoat oft noch Zeolithe beigesetzt, um Kohlenwasserstoffe einzuspeichern^[Sam2008,Gut2007]. Diese werden solange auf der Zeolithoberfläche zurückgehalten bis der Katalysator eine ausreichend hohe Temperatur erreicht hat, um die schädlichen Substanzen zu oxidieren. Eine schematische Darstellung eines typischen Diesel-Abgasnachbehandlungssystems ist in Abbildung 2 dargestellt. Zudem existieren Modifikationen dieses Aufbaus, die z.B. einen katalytisch aktiven DPF (cDPF mit oxidierender katalytischer Beschichtung bzw. sDPF mit reduzierender katalytischer Beschichtung) oder einen nachgeschalteten ASC (Ammonia Slip Catalyst) beinhalten^[Opi2015,Sch2012].

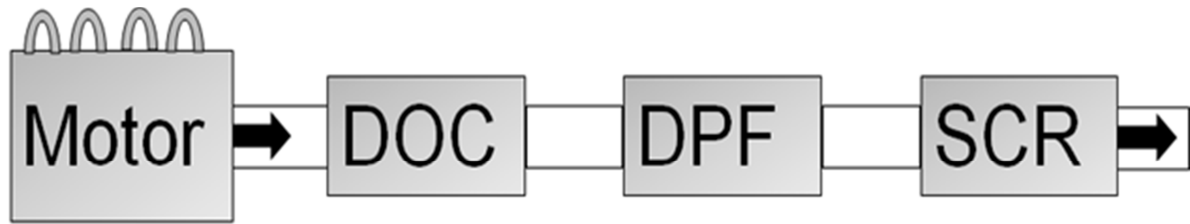


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines typischen Diesel-Abgasnachbehandlungssystems bestehend aus einem Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC), Diesel-Partikel-Filter (DPF) und einem Katalysator zur Reduktion der NO_x -Spezies (SCR). Modifikationen dieses Aufbaus existieren.

2.1.1. Zonen-Applikationen im DOC

Gezonte Autoabgas-Katalysatoren sind in der wissenschaftlichen Literatur bisher nur wenig beschrieben worden. Abedi et al. und Al-Adwani et al. untersuchten zonierte Pt-Diesel-Oxidations-Katalysatoren wobei diese eine erhöhte Edelmetallbeladung am Katalysator-Einlass und eine geringere Beladung am Katalysator-Auslass aufwiesen^[Abe2012, Abe2014, Adw2012]. Durch die Verteilung konnten die Schadgasumsätze im Vergleich zu Katalysatortypen mit gleich-verteilter Edelmetallbeladung erhöht werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Zonenkatalysatoren weisen keinen solchen Gradienten auf. Die vordere Hälfte ihres Al_2O_3 -Trägers ist mit einem Pd-haltigen Washcoat beschichtet, während die hintere Hälfte mit Pt-beschichtet ist (siehe Abbildung 3). Im Rahmen der Untersuchung wurde die Anordnung bei einigen Experimenten auch getauscht.

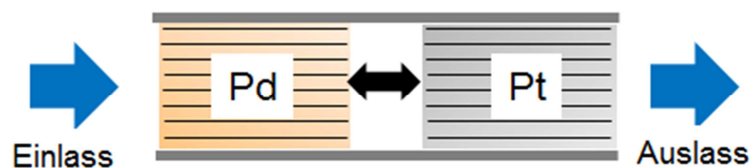


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Zonenkatalysators mit Pd-haltiger Einlass und Pt-haltiger Auslassregion. Diese Art des Zonenkatalysators wurde auch im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet.

2.1.2. Betriebsbedingungen des DOCs

Im Gegensatz zu Benzinfahrzeugen liegt in einem Dieselfahrzeug ein kontinuierlich mageres Abgas vor. Dies bedeutet, dass hier zu jeder Zeit mehr Oxidationsmittel (i.d.R. O_2) zur Verfügung steht als zur Totaloxidation des Abgases benötigt wird^[Zhe2004].

Angaben über Abgaswerte verschiedener Fahrzeuge werden unabhängig von der verwendeten Kraftstoffart über gesetzlich vorgeschriebene standardisierte Fahrzyklen ermittelt, die üblicherweise an Motor- oder Rollenprüfständen durchgeführt werden^[And2004]. Diese Fahrzyklen beinhalten eine Auswahl von Fahrgeschwindigkeiten und Beschleunigungen, um typische Situationen für den Straßenverkehr zu simulieren^[Bar2009].

Eine Betriebsbedingung für Katalysatoren, die durch Fahrzyklen in der Regel nicht abgebildet wird, ist der sogenannte Heat-Up. Unter einem Heat-Up versteht man die Wärmeerzeugung durch die Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe des Abgases im DOC, die zur Regeneration (Rußabbrand) des nachgeschalteten DPFs genutzt wird^[Han2008,Eth2015].

In diesem Abschnitt soll zum einen auf typische Fahrzyklen für PKWs und LKWs eingegangen werden, bevor der Vorgang während des Heat-Ups genauer betrachtet wird.

Fahrzyklen

In Europa erfolgt die Bestimmung des Kraftstoffverbrauches und des Emissionsausstoßes der Personenkraftwagen über den „New European Driving Cycle“ (engl. NEDC). Hierbei werden unter anderem die emittierten Mengen an Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO), flüchtigen organische Bestandteile (HCs) sowie die Stickoxide (NO_x) aufgezeichnet^[Lop2014].

Um noch realitätsnähere Betriebsbedingungen zu schaffen, soll der NEDC durch den neuen WLTP-Zyklus (Worldwide Harmonized Light-Duty Test Procedure) abgelöst werden^[Aeu2008].

Für Lastkraftwagen wird der WHTC (Worldwide Harmonized Transient Cycle) und der WHSC (Worldwide Harmonized Stationary Cycle) angewendet^[Ste2001].

Die Abgase der LKWs und PKWs unterscheiden sich während ihrer entsprechenden Fahrzyklen besonders in der Temperatur, dem Massenstrom und der Zusammensetzung. Die Temperaturprofile, die während eines NEDCs und eines WHTCs am Einlass des DOCs aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 4 bereitgestellt.

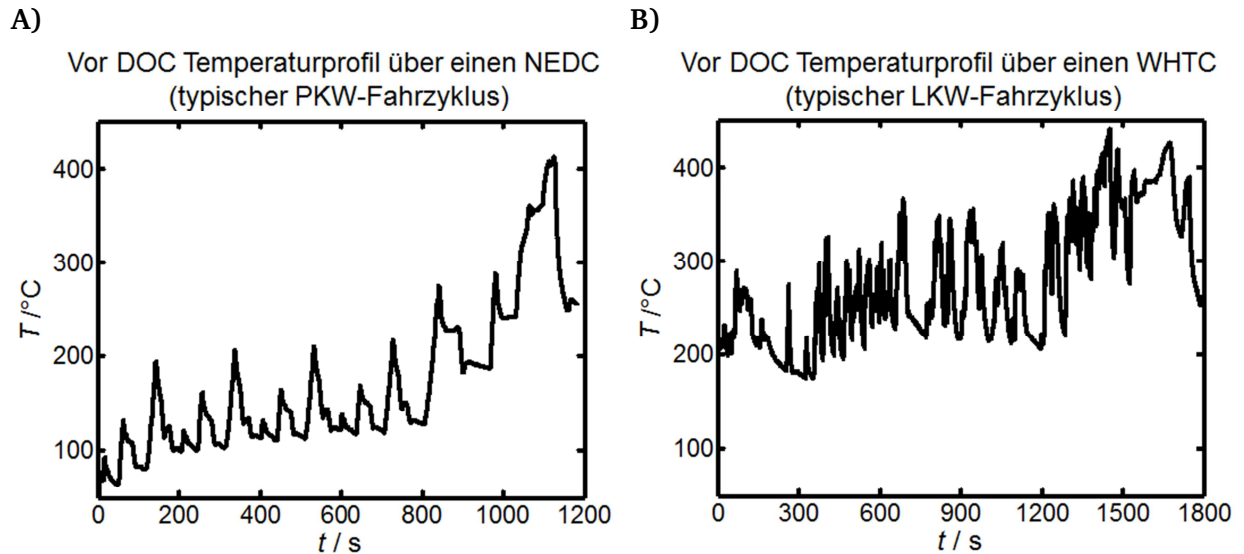


Abbildung 4: Darstellung der Vor-DOC gemessenen Temperaturprofile eines A) NEDCs und eines B) WHTCs. NEDCs werden zur Bewertung von PKW-Abgaswerten herangezogen, während WHTCs eine entsprechende Bewertung für LKWs ermöglichen. Die höhere durchschnittliche Temperatur des WHTCs im Vergleich zum NEDC ist deutlich zu erkennen.

Die niedrigeren Verbrennungstemperaturen in PKW-Motoren resultieren in einem niedrigeren NO_x , aber einem höheren CO und HC Anteil sowie einem höheren NO_2/NO_x -Verhältnis im Abgas^[Raj2015, Gut2007].

Heat-Up

Während des Betriebs eines Diesel-Motors wird durch den Verbrennungsprozess eine signifikante Menge an Ruß erzeugt^[Gut2007, Opi2015]. Diese wird durch den eingesetzten Partikelfilter aufgenommen. Erreicht der Partikelfilter die Grenze seiner Kapazität, wird ein sogenannter Heat-Up durchgeführt, während dem eine erhöhte Menge an Treibstoff in den Motorraum eindosiert wird, was in einem höheren Anteil unverbrannter Kohlenwasserstoffen im Abgas resultiert. Diese Kohlenwasserstoffe führen dann im DOC durch Oxidation zu einer starken Temperaturerhöhung des Abgases, die zum Abbrand des Rußes, sprich zur Regeneration des nachgeschalteten Diesel-Partikel-Filters (DPF) genutzt wird^[Han2008, Eth2015].

2.2. Simulationsmodelle Diesel-Oxidations-Katalysator

Die Simulation ist ein häufig eingesetztes Werkzeug zur Beschreibung, Analyse und zur Optimierung von Autoabgaskatalysatoren. Sie ist kostengünstig und ermöglichen oft ein besseres Verständnis der einzelnen Vorgänge in und auf dem Katalysator.

Kinetische Simulationen werden auf der Grundlage von Modellen durchgeführt. Hierbei unterscheidet man prinzipiell zwischen mikro- und makro-kinetischen Modellen^[Bae2008]. Im ersten Fall werden Mechanismen simuliert, die nur aus Elementarreaktionen oder elementarreaktionsähnlichen Schritten bestehen^[Atk2004]. Bei makrokinetischen oder auch global-kinetischen Modellen hingegen werden mehrere Reaktionsschritte (Adsorptionen, Reaktionen auf der Oberfläche und Desorptionen) zusammengefasst^[Bae2008,Vog2004].

Für die vorliegende Arbeit wurden ausschließlich global-kinetische Ansätze verwendet. Der aktuelle Stand von Wissenschaft und Technik zu diesem Thema soll in den nächsten Abschnitten aufgezeigt werden. Hierzu wird vorerst auf allgemeine Grundlagen, wie den Langmuir-Hinshelwood und Hougen-Watson-Mechanismus eingegangen^[Bae2008_2], bevor explizite Anwendungen in der Autoabgaskatalyse von Voltz, Hayes, Hauptmann sowie Koltsakis, Watling und Hauff genauer beschrieben werden^[Vol1973,Pan2006,Hau2009_2,Tou2011,Wat2012,Hau2013,Hau2013_2].

2.2.1. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Beim *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus adsorbieren beide Edukte einer bimolekularen Reaktion auf der Katalysator-Oberfläche bevor sie zum Produkt reagieren. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass die Adsorptions-Desorptionsprozesse der Edukte und Produkte schneller verlaufen als die Oberflächenreaktion der Adsorbate^[Bae2008_2,Vog2004_2]. Die Ratengleichung lautet:

$$r_j = k_j \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad 2.2.1$$

Hierbei stellt θ den Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche mit der jeweiligen Komponente und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar.

Durch Einsetzen der *Langmuir*-Isothermen (Gleichung 2.2.2) wird Geschwindigkeitsgesetz (2.2.3) erhalten. K_A und K_B repräsentieren die Adsorption-Desorption-Gleichgewichtskonstanten der Edukte A bzw. B:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot p_A}{1 + \sum (K_i \cdot p_i)} \quad 2.2.2$$

$$r_j = k_j \cdot \frac{K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2} \quad 2.2.3$$

2.2.2. Hougen-Watson-Mechanismus

O. A. Hougen und K. M. Watson untersuchten eine Vielzahl von Reaktionstypen und stellten für verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte kinetische Gleichungen bereit. Ihre abgeleiteten Geschwindigkeitsansätze können mittels Gleichung 2.2.4 beschrieben werden^[Bae2008_2]:

$$r_j = \frac{(\text{kinetischer Term}) \cdot (\text{Potentialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^n} \quad 2.2.4$$

Der kinetische Term beschreibt die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und berücksichtigt in den meisten Fällen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten. Die Triebkraft der Reaktion wird durch den Potentialterm dargestellt und beschreibt den Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht. Die mit der Aktivzentren-Bedeckung durch Reaktanten einhergehende Inhibierung der Reaktion wird durch den Adsorptionsterm aufgegriffen. Der in ihm erhaltene Exponent n entspricht der Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Oberflächenspezies^[Bae2008_2].

2.2.3. Voltz-Kinetik

Während die bisher beschriebenen global kinetischen Annahmen auf eine Vielzahl heterogenkatalysierter Prozesse angewendet werden können, bildet die Voltz-Kinetik seit ihrer Veröffentlichung im Jahr 1973 die Grundlage für sämtliche kinetischen Modelle in der Autoabgaskatalyse^[Vol1973]. Sie beschreibt die simultane Oxidation von CO und C₃H₆ in Anwesenheit typischer Abgaskomponenten an einem Pt/Al₂O₃-Katalysator. In ihr wird die inhibierende Wirkung von CO, C₃H₆ und NO auf die beiden Reaktionen mittels der in den Ratengleichungen 2.2.5 und 2.2.6 hinterlegten Adsorptionsterms G1 (2.2.7) auf der Basis eines Langmuier-Hinshelwood-Mechanismus mit einem Hougen-Watson Geschwindigkeitsansatz beschrieben.

$$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2 \quad r_{CO} = \frac{k_1 \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}}{G1} \quad 2.2.5$$

$$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O \quad r_{C_3H_6} = \frac{k_3 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2}}{G1} \quad 2.2.6$$

$$G1 = \left(1 + K_1 \cdot y_{CO} + K_2 \cdot y_{C_3H_6}\right)^2 \cdot \left(1 + K_3 \cdot (y_{CO} \cdot y_{C_3H_6})\right)^2 \cdot \left(1 + K_4 \cdot y_{NO}^{0.7}\right) \quad 2.2.7$$

Der Inhibierungstherm ist in drei Subterme aufgeteilt, wobei der erste Term $\left(1 + K_1 \cdot y_{CO} + K_2 \cdot y_{C_3H_6}\right)^2$ die Hemmung der beiden Oxidationen durch die Chemisorption von CO und C₃H₆ beschreibt. Durch die starke Bindung der Schadgase an die Oberfläche werden die aktiven Zentren des Katalysators für die Adsorption des für die Oxidation benötigten O₂ blockiert.

Da der erste Term jedoch nicht ausreicht, um die Inhibierung durch die beiden Schadgase bei höheren Konzentrationen abzubilden, wurde der zweite Term hinzugezogen. In ihn gehen die Konzentrationen der beiden Schadgaskomponenten quadratisch ein. Zur Beschreibung der inhibierenden Wirkung von NO auf die Oxidation wurde der letzte Term $\left(1 + K_4 \cdot y_{NO}^{0.7}\right)$ appliziert.

Zur Beschreibung der Geschwindigkeits- und der Adsorptionskonstanten wird die Arrheniusgleichung (Gleichung 2.3.8) verwendet. Die Referenz Temperatur T_{ref} wurde von Voltz et al. auf 460 K bezogen^[Vol1973].

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(-\frac{Ea_j}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad 2.2.8$$

2.2.4. Weiterentwicklungen der Voltz-Kinetik

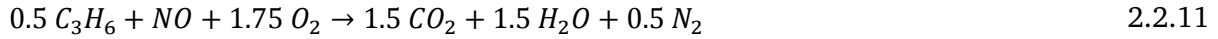
Oh Kinetik

Oh et al. griff die Voltz-Kinetik im Jahr 1982 auf und erweiterte das Modell um die Oxidationen von CH₄ und H₂^[Oh1982].



Hayes Kinetik

Im Jahr 2006 wurden die Oxidationen von C_3H_6 , CO und H_2 mit der Reduktion von NO durch C_3H_6 in der Hayes-Kinetik zusammengeführt^[Pan2006]. Durch die Berücksichtigung der HC-deNOX-Reaktion (siehe Gl. 2.2.11) unterscheidet sich die Hayes-Kinetik deutlich von vorhergehenden Modellen, in denen O_2 als alleiniges Oxidationsmittel angesehen wurde.



Zudem verwendete Pandya in der Hayes Kinetik einen neuen Inhibierungsterm^[Pan2006]. In ihm wurde eine weitere Temperaturabhängigkeit des inhibierenden Terms aus Siegmund et al.^[Sie1996] aufgegriffen und der Exponent des NO-Molenbruchs von 0,7 auf 1 erhöht (siehe Gleichung 2.2.12).

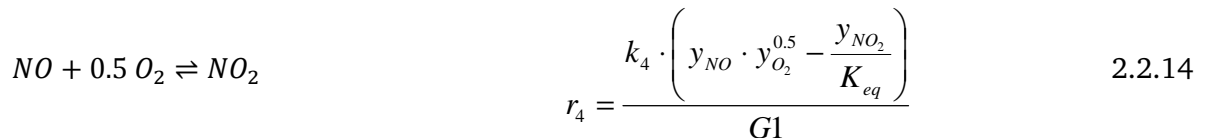
$$G2 = T \cdot (1 + K_1 \cdot y_{CO} + K_2 \cdot y_{C_3H_6})^2 \cdot (1 + K_3 \cdot (y_{CO} \cdot y_{C_3H_6})^2) \cdot (1 + K_4 \cdot y_{NO}) \quad 2.2.12$$

Im Gegensatz zu allen Schadgasoxidationen mit O_2 , wird die HC-deNOX Reaktion nicht nur von den in G2 berücksichtigten Schadgasen, sondern auch von O_2 inhibiert (siehe Gl. 2.2.13).

$$r_{RedNO} = \frac{k_{RedNO} \cdot y_{NO} \cdot r_{OxC_3H_6}}{G2 \cdot (1 + K_5 \cdot y_{O_2})} \quad 2.2.13$$

Hauptmann-Kinetik

Hauptmann et al. erweiterte die Hayes Kinetik um die Oxidation von NO in sauerstoffreichem Abgas (siehe Gleichung 2.2.14)^[Hau2009_2]. Diese Abgase treten, wie bereits erwähnt, dauerhaft in Dieselfahrzeugen auf. Die besagte Reaktion gehört zu den Standardabläufen im Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC). Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Reaktionen berücksichtigt die NO-Oxidation das thermodynamische Gleichgewicht zwischen NO, O_2 und NO_2 .



Die Hauptmann-Kinetik bildet den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit und wird im Methodenteil (siehe Kapitel 3.2) explizit beschrieben. Die in ihr hinterlegten Reaktionen und

kinetischen Gleichungen sind ausreichend, um Umsätze am DOC über LKW-Fahrzyklen zu simulieren^[Hau2009_2].

2.2.5. Weiterentwicklungen im Hauptbezug auf PKW-Applikationen

Die bisher vorgestellten Kinetiken, die im Hauptmann Modell zusammengefügt wurden, liefern exzellente Vorhersagen bei einem niedrigen NO_2/NO_x Verhältnis und niedrigen Anteilen von langkettigen Kohlenwasserstoffen im Abgas^[Hau2009_2]. Diese Betriebsbedingungen für den DOC treten besonders bei hohen Verbrennungstemperaturen im Motor auf, die typisch für LKW-Applikationen sind.^[Wat2012] In PKW-Motoren sind die Verbrennungstemperaturen niedriger,^[Wat2012,Ada1996] was in einem verringerten NO_x , aber einem erhöhten CO und HC Anteil sowie einem höheren NO_2/NO_x -Verhältnis im Abgas resultiert^{[Raj2015],[Gut2007]}.

Während die Abgastemperaturen in dem für die Bewertung von PKW-Emissionen häufig herangezogenen NEDC-Fahrzyklus über weite Bereiche unter 200 °C liegen,^[Ada1996] treten solche Bedingungen in LKW-Fahrzyklen wie dem WHTC nur für wenige Sekunden auf^[Wat2012].

Oxidationen mittels NO_2

NO_2 ist als starkes Oxidationsmittel bekannt.^[Get2009] Generell kann es mit CO oder HC Spezies zur Reaktion kommen. Bei hohen NO_2 Anteilen im Abgas, werden diese Reaktionen deutlich.

Die starke oxidierende Wirkung des Stickoxides wird zum einen durch die hohe Exothermie der Reaktionen mit CO bzw. C_3H_6 oder anderen HC Spezies,^[Nis2016] und zum anderen durch die besseren Sauerstoff-Donor Eigenschaften des NO_2 im Vergleich zu O_2 an Pt-Oberflächen bewirkt^[Get2009]. Durch die exzellenten Sauerstoff-Donor-Eigenschaften wird die selbst-inhibierende Wirkung von CO und C_3H_6 an Pt-haltigen DOCs herabgesetzt. So sind die Oxidationen von CO und C_3H_6 mittels NO_2 als Reaktionspartner bereits bei niedrigeren Temperaturen als die entsprechenden Oxidationen mittels O_2 zu erwarten^[Kat2007,Wat2012].

In diesem Kontext erweiterten Tournalias et al. und Watling et al. kinetische DOC-Modelle um die Reaktionen 2.2.15 und 2.2.16^[Tou2011,Wat2012]:



Hauff et al. publizierten ebenfalls die besagten Reaktionen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetzen 2.2.17 und 2.2.18. Sie wendeten ihr Modell zur Beschreibung eines NSCs (NO_x-Speicher-Katalysator) an und nutzen im Gegensatz zu den vorhergehenden Modellen den deutlich vereinfachten Inhibierungsterm G3 (siehe Gl 2.2.19)^[Hau2013_2].

$$r_{CO_NO2} = \frac{k_{CO_NO2} \cdot y_{CO} \cdot y_{NO2}}{G3^2} \quad 2.2.17$$

$$r_{C3H6_NO2} = \frac{k_{C3H6_NO2} \cdot y_{C3H6} \cdot y_{NO2}}{G3^2} \quad 2.2.18$$

$$G3 = 1 + K_{3_1} \cdot y_{CO} + K_{3_2} \cdot y_{C3H6} + K_{3_3} \cdot y_{NO} \quad 2.2.19$$

Light-Duty-HC-Speicher

Zur Speicherung langkettiger Kohlenwasserstoffe während der Kaltstartphase werden in DOCs oft β - oder Y-Zeolithe eingesetzt^[Sam2008]. Diese tragen signifikant zur Verringerung der HC-Emissionen bei und werden besonders bei den niedrigen Abgastemperaturen der PKWs benötigt^[Ada1996].

Sampera et al. entwickelten 2008 ein globales DOC-Modell, um die Adsorption und Desorption von langkettigen Kohlenwasserstoffen auf Y-Zeolithen zu beschreiben. Sie simulierten das Speicherverhalten mittels eines Langmuir-Ansatzes unter Verwendung der Gleichungen 2.2.20 und 2.2.21:

$$HC + Zeo_ \rightarrow Zeo_HC \quad r_{ADS} = A_{Ads} \cdot y_{HC} \cdot (1 - \theta_{HC}) \quad 2.2.20$$

$$Zeo_HC \rightarrow HC + Zeo_ \quad r_{DES} = A_{DES} \cdot e^{\frac{-E_{DES}}{RT}} \cdot \theta_{HC} \quad 2.2.21$$

Ähnliche Modell-Ansätze wurden von Ramantan et al. und Koltsakis et al. ausgearbeitet, wobei sich das Ramantan Modell nicht auf DOCs sondern auf Drei-Wege-Katalysatoren für Benzinfahrzeuge bezog^[Ram2012, Kol2014].

2.3. Deaktivierungen des DOCs

Die Aktivität eines DOCs ist nicht konstant. Während seiner Einsatzzeit nimmt seine oxidierende Wirkung auf das Abgas spürbar ab^[Cle1996,And2006]. Zudem können reversible Deaktivierungseffekte auftreten, die sich bereits während simpler Light-Off (Hochheizen) und light-down (Abkühlen) Zyklen bemerkbar machen können. In diesem Abschnitt sollen die reversiblen Deaktivierungseffekte genauer betrachtet werden.

Deaktivierung durch Edelmetalloxidation

Eines der bekanntesten reversiblen Deaktivierungsphänomene ist die Oxidation des Edelmetalls durch NO_2 und O_2 bei hohen und die entsprechende Reduktion durch NO bei niedrigen Temperaturen. Im Falle von Pt bildet das elementare Edelmetall eine katalytisch aktivere Spezies als das entsprechende Oxid. Im NO und CO Umsatz macht sich dieses Phänomen durch eine sogenannte inverse Hysterese bemerkbar, da der Light-Off an dem aktiven elementaren Edelmetall stattfindet, während der Light-Down am weniger aktiven Oxid erfolgt (siehe *Abbildung 5*). Für einen Pt Katalysators wurde von Hauptmann et al. ein mikrokinetisches Modell entwickelt, um das Phänomen präzise beschreiben zu können^[Hau2009]. In dem Modell wurde NO als Reduktions- und NO_2 als Oxidationsmittel berücksichtigt.

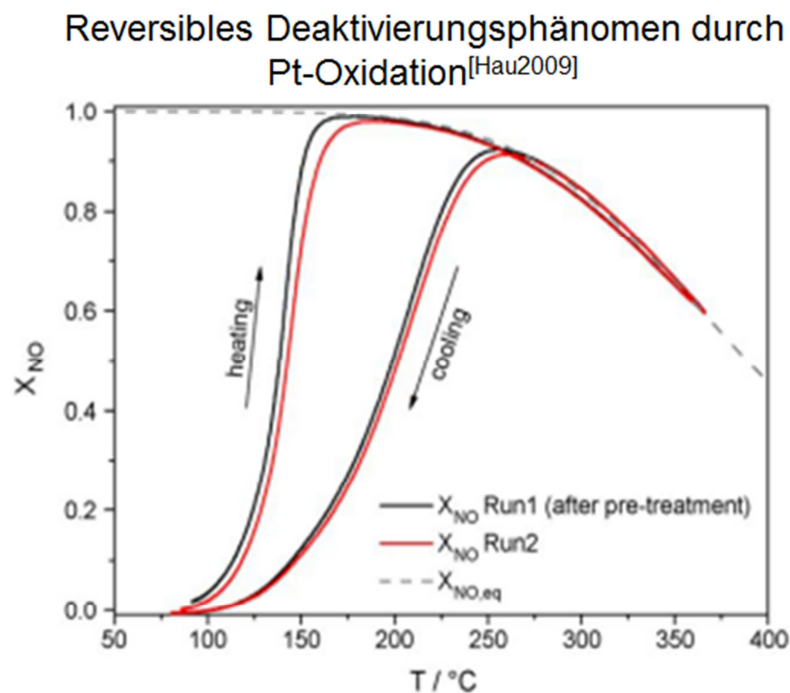


Abbildung 5: Umsatz von 450 ppm NO während zwei aufeinanderfolgende Light-Off/Light-Down-Experimente in 6 vol% O₂ und N₂ als Füllgas bei einer Raumgeschwindigkeit von 25000 h⁻¹ [Hau2009]. Die Grafik veranschaulicht die inverse NO-Umsatz-Hysterese die durch Pt-Oxidation mittels NO₂ bei hohen und PtO_x-Reduktionen mittels NO bei niedrigen Temperaturen verursacht wird. Das Pt, das zu Beginn des Light-Offs vermehrt elementar vorliegt, bildet im Vergleich zu dem PtO_x, welches zu Beginn des Light-Downs vermehrt vorliegt die aktivere katalytische Komponente.

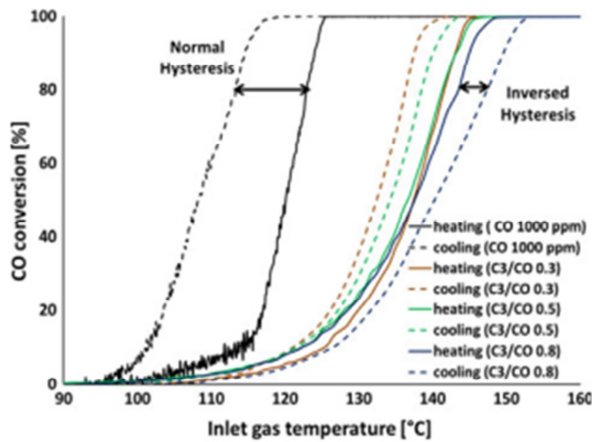
Auf dem gleichen Forschungsfeld entwickelten Hauf et al. ein makrokinetisches Modell, das die Oxidation des Pts durch O₂ berücksichtigte. Eine Erweiterung dieses Modells wurde von Dubbe et al. durchgeführt, der es auf Pd-Katalysatoren übertrug und NO₂ als oxidierende Spezies sowie C₃H₆ und CO als reduzierende Spezies hinzufügte [Dub2016].

Der Beweis für die praktische Relevanz dieses Deaktivierungseffektes wurde von Bandl-Konrad et al. [Ban2012] und Arvajova et al. [Arv2016] erbracht, die durch einen gezielt eingesetzten CO Puls das Edelmetalloxid reduzierten und so die Aktivität des Katalysators steigerten. Diese Technik wurde auch erfolgreich während Fahrzyklen angewendet.

Deaktivierung durch HC Intermediate

Eine andere Form der Katalysator-Deaktivierung kann durch die Bildung von HC Intermediaten hervorgerufen werden. In diesem Kontext beobachtete Abedi et al. einen Wechsel von einer normalen zu einer inversen Hysterese mit steigendem C₃H₆/CO Verhältnis (siehe Abbildung 6) [Abe2012]. Hierbei bilden partial oxidierte C₃H₆-Spezies Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche und blockieren Aktivzentren, die nicht mehr für die Oxidation von CO und C₃H₆ zur Verfügung stehen. Die Existenz solcher Intermediate (Carboxylate) wurden bereits mittels DRIFT-Spektroskopie an Pt/Al₂O₃ Pulverproben nachwiesen [Abe2012].

A)

Deaktivierung durch HC-Intermediate
auf der Katalysatoroberfläche^[Abe2012]

B)

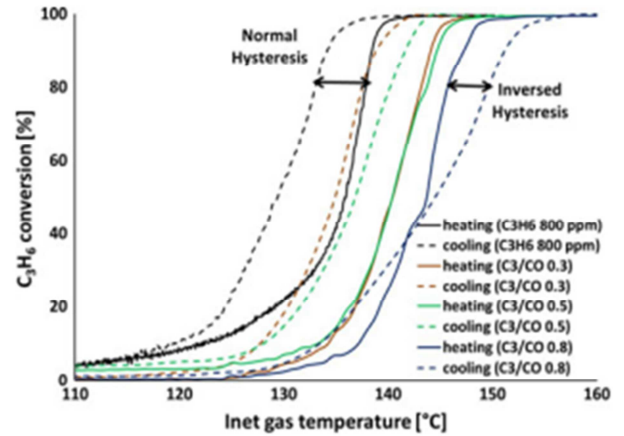
Deaktivierung durch HC-Intermediate
auf der Katalysatoroberfläche^[Abe2012]

Abbildung 6: Demonstration der HC-induzierten Deaktivierung an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ anhand eines Wechsels von einer normalen zu einer inversen Hysterese mit steigendem $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$ Verhältnis. Der Theorie nach bilden sich die HC-Intermediate während oder nach dem Light-Off und führen zu einem deaktivierten Zustand des Katalysators während des Light-Downs. Die Light-Off- und Light-Down-Kurven sind in A) für CO und in B) für C_3H_6 dargestellt^[Abe2012].

Genauer wurde dieser Effekt von Herrmann et al. untersucht, der die Auswirkungen der HC Intermediate über mehrere aufeinander folgende LO/LD Zyklen untersuchte^[Her2016]. Die Ergebnisse ergaben, dass der LO von CO nur für den ersten LO/LD Zyklus eine inverse Hysterese aufwies und für alle darauffolgenden Zyklen eine normale Hysterese zeigte. Weitere Untersuchungen ließen auf eine permanente HC induzierte Deaktivierung schließen, welche erst durch eine Heizrampe in der Abwesenheit von C_3H_6 rückgängig gemacht werden konnte.

3. Methoden

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Abschnitte. Der erste Abschnitt „Experimentelles“ beschäftigt sich mit den experimentellen Methoden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt wurden. Hierbei werden die verwendeten Katalysatorproben, der Versuchsaufbau und die Durchführung der Experimente genauer vorgestellt.

Der zweite Abschnitt „Modellierung“ befasst sich mit der Beschreibung der entwickelten kinetischen Simulationsmodelle für die untersuchten Diesel-Oxidations-Katalysatoren (DOC).

3.1. Experimentelles

Im Folgenden werden die Untersuchungsmethoden, Materialien und Gerätschaften, die für die Durchführung der im Rahmen der Arbeit erbrachten Experimente notwendig waren, genauer vorgestellt. Hierbei sollen in einem ersten Schritt die verwendeten Katalysatoren beschrieben werden, bevor in einem zweiten Schritt auf die verwendete Synthesegas-Prüfstandsanlage mit zugehöriger Messanalytik eingegangen wird. Abschließend werden die Prinzipien der durchgeführten Experimente genauer erläutert.

3.1.1. Katalysatoren

Alle im Rahmen der Arbeit untersuchten Katalysatoren gehören zur Gruppe der DOCs. Das katalytisch aktive Edelmetall dieser Technologien bilden Pt oder Pd. Für die Untersuchung der Katalysatoren wurden runde Bohrkerne definierter Länge und Durchmessers dem Vollteil entnommen und in die Versuchsanlage eingebaut. Eine detaillierte Übersicht über alle verwendeten Katalysatoren ist in Tabelle 2 gegeben. Mit Ausnahme des Katalysator 1 handelt es sich bei allen Technologien um Forschungskatalysatoren, die nach ihrer Herstellung direkt gealtert und vermessen wurden. Katalysator 1 ist hingegen ein kommerzielles Produkt, welches nach seiner Alterung noch zu Untersuchungen am Motorprüfstand herangezogen wurde. Motorprüfstandsmessungen erfolgten mit dem Katalysatorvollteil und nicht mit Bohrkernen.

Tabelle 2: Auflistung und Beschreibung der untersuchten Katalysatoren.

Katalysator	EMG* g/ft ³	EMV** Pt/Pd	Träger	Maße Bohrkern***	Alterung
Katalysator1 (Pt Pd)	125	3/1	Maße*: 5,2"x4,6" cpsi: 400 WS: 4 mil	1"x3"	5 h, 750 °C 20 % O ₂ , 10 % H ₂ O, 70 % N ₂
Katalysator2 (Pd)	80	0/1	Maße: 5,2"x2,94" cpsi: 400 WS: 6,5 mil	1"x2"	12 h, 700 °C 20 % O ₂ , 10 % H ₂ O, 70 % N ₂
Katalysator3 (Pt)	80	1/0	Maße: 5,2"x2,94" cpsi: 400 WS: 6,5 mil	1"x2"	12 h, 700 °C 20 % O ₂ , 10 % H ₂ O, 70 % N ₂

*EMG: Edelmetallgehalt

** EMV: Edelmetallverhältnis

*** Maße beziehen sich auf Durchmesser mal Länge

3.1.2. Aufbau Prüfstand

In folgendem Abschnitt wird auf den für die Messungen verwendeten Modellgasprüfstand eingegangen. Die Einzelkomponenten werden hierbei aus Geheimhaltungsgründen nicht im Detail beschrieben.

Modellgase und Dosierung:

Die Gasversorgung mit den Hauptgasen (N₂, O₂, CO₂) und Schadgasen (CO, NO, NO₂, C₃H₆) erfolgt über Gasflaschen. Wasser wird über eine separate Einheit verdampft. Die Gaskonzentrationen werden über MFCs (Mass-Flow-Controller) eingestellt. Die Gase strömen durch Leitungen in Richtung Reaktor, wobei sie vor diesem durchmischt und aufgeheizt werden.

Temperaturmessung und Reaktor:

Die Temperaturmessung und Regelung erfolgt über ein Thermoelement, das sich im Einlassbereich des Reaktorcanings befindet. In das Canning wird der mit einer

hitzebeständigen Keramikfasermatte umwickelte Katalysatorbohrkern eingesetzt. In allen durchgeführten Experimenten hatte der Katalysator die Breite von einem Zoll. Seine Länge kann je nach Katalysator von zwei bis drei Zoll variieren (siehe Tabelle 2 aus Abschnitt 3.1.1 Katalysatoren). Eine schematische Zeichnung des Prüfstandes ist in Abbildung 7 gegeben.

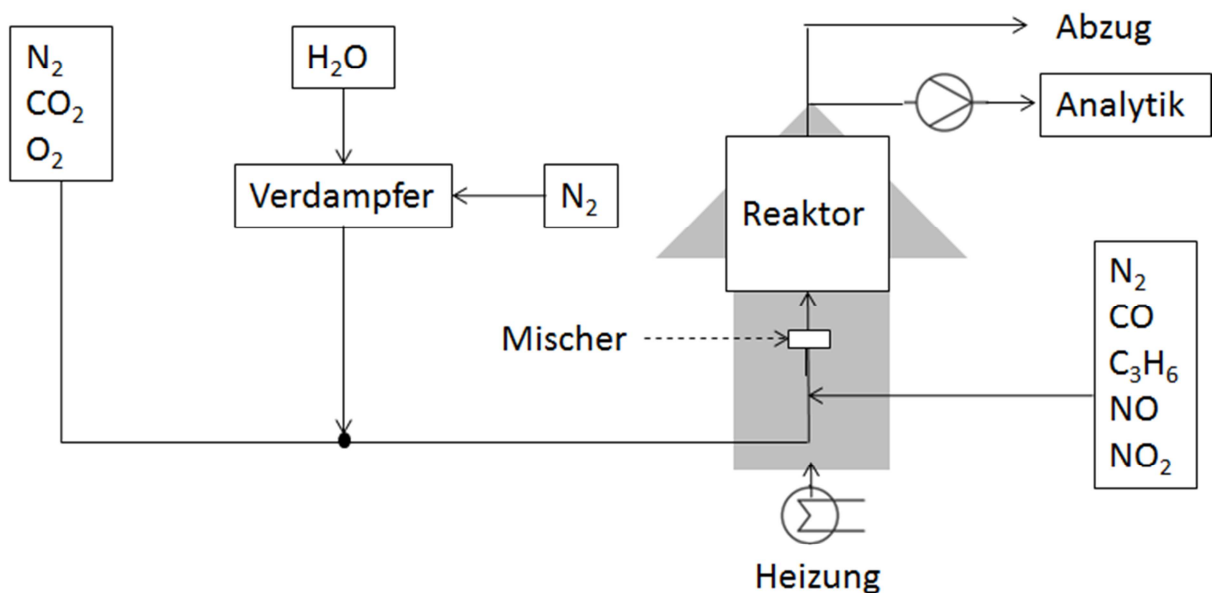


Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Prüfstands. Von den Fahrzyklen abgesehen wurden alle im Rahmen der Dissertation erbrachten Messungen an dieser Anlage aufgezeichnet.

3.1.3. Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt soll auf die Grundlagen der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche eingegangen werden. Da die Experimente teilweise stark voneinander verschieden sind, werden diese im Kapitel „**Ergebnisse und Diskussion**“ noch einmal einzeln kurz vorgestellt. Jedoch laufen alle Experimente bis zu einem gewissen Teil nach einem definierten Grundschema ab. Dieses Grundschema beinhaltet neben der Konditionierung auch die Startphase aller Experimente.

Konditionierung

Start-Konditionierung

Allen Experimenten ging eine sogenannte Konditionierungsphase voraus. Diese wurde durchgeführt, um den Katalysator von etwaigen Verunreinigungen der Oberfläche zu säubern und um für jedes Experiment einen gleichen Ausgangszustand zu gewährleisten. Die Start-Konditionierung wurde in allen Fällen in einem kontinuierlichen Gasstrom aus 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O und 70 % N₂ durchgeführt. In diesem Gasgemisch wurde der Katalysator mit einer Rampengeschwindigkeit von 40 K/min auf eine Temperatur von 400 oder 500 °C hochgeheizt. Diese Temperatur wurde für 300 s (5 min) gehalten, bevor der Katalysator mit einer Rampengeschwindigkeit von 20 K/min abgekühlt wurde.

Zwischen-Konditionierung

In dem Abschnitt „HC-induzierte Deaktivierung“ des Ergebnis- und Diskussionsteils wurden sogenannte Zwischen-Konditionierungen durchgeführt, um eine mögliche Reaktivitätsänderung des Katalysators zu untersuchen. Hierbei wurden die maximalen Konditionierungs-Temperaturen sowie die entsprechenden Haltezeiten variiert (detaillierte Werte können dem entsprechenden Kapitel entnommen werden). Zudem wurden Heiz- und Abkühlraten von 10 K/min verwendet.

Experiment

Nach der Konditionierungsphase wurde dem Feed-Gasstrom der Schadgasstrom zugeführt. Hierbei wurde der Feed-Gasstrom soweit reduziert, dass das nachfolgende Experiment unter dem gleichen Massenfluss wie die Konditionierung stattfand. Wenn nicht explizit anders angegeben, wurden alle Temperatur-Rampen mit einer Geschwindigkeit von 10 K/ min bzw. minus 10 K/min durchgeführt. Die schematische Darstellung des Temperaturverlaufes während eines typischen aus einer Konditionierungsphase und zwei darauffolgenden Light-Off/Light-Down(LO/LD)-Experimenten bestehenden Versuchs ist in Abbildung 8 dargestellt.

Im Abschnitt „**Ergebnisse und Diskussion**“ ist eine Vielzahl schematischer Temperaturprotokolle dargestellt, um dem Leser das Verständnis der durchgeführten Experimente zu erleichtern. Es soll explizit darauf hingewiesen werden, dass es sich bei diesen Skizzen nur um schematische Darstellungen handelt. Leicht unterschiedliche Steigungen der Graphen verweisen, falls nicht angegeben, nicht auf veränderte Heiz- bzw. Abkühl-Raten.

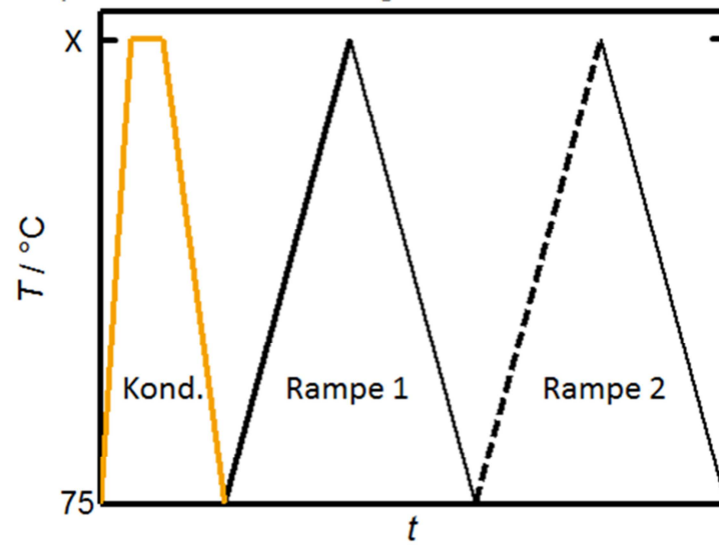


Abbildung 8: Schematischer Temperaturverlauf zweier aufeinanderfolgender Light-Off/Light-Down-Experimente nach einer Konditionierungsphase. Dieser Experimenttyp wurde standardmäßig zur Bestimmung der Schadgasumsätze an DOCs im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet.

3.2. Modellierung

Bei Simulationsmodellen des Diesel-Oxidations-Katalysators (DOC) muss zwischen der Anwendung für LKWs und PKWs unterschieden werden. Dies hängt in erster Linie mit den Verbrennungstemperaturen im Motor zusammen. Hohe Temperaturen, wie sie in LKW-Motoren auftreten, führen zu einem hohen NO_x - aber geringen HC- und CO- Anteilen im Abgas, während niedrige Temperaturen (PKW) einen umgekehrten Effekt hervorrufen^[Raj2015]. Zudem steigt auf Grund des thermodynamischen GGW bei niedrigen Verbrennungstemperaturen das NO_2/NO_x -Verhältnis im Abgas^[Gut2007].

Einen Spezialfall der Modelle bildet das unkonventionelle Deaktivierungsmodell, das expliziert im Rahmen dieser Arbeit angefertigt wurde, um die reversible HC induzierte Aktivitätsminderung eines DOCs beschreiben zu können. Dieses Modell ist bisher wissenschaftlich nicht etabliert und für diesen Deaktivierungsmechanismus der erste Modellierungsansatz seiner Art. Es ist in seinen Grundannahmen den Modellen von Hauptmann et al., Hauff et al., Dubbe et al. sowie Arvajova ähnlich, welche das reversible Deaktivierungsverhalten durch unterschiedliche Oxidationszustände von Pt simuliert haben

[Hau2009,Hau2013,Dub2016,Arv2016]

In diesem Kapitel wird zunächst auf die grundlegenden Gemeinsamkeiten aller Modelle wie das Lösen der Stoff- und Wärmebilanzen eingegangen, bevor in einem zweiten Schritt das LKW-, das PKW- sowie das Deaktivierungs-Modell genauer beschrieben werden.

3.2.1. Grundlagen Modellierung

Ausgangspunkt für alle Modelle ist das globale 1D-Kinetikmodell von Hauptmann. 1D-Modelle setzen äquivalente Reaktionsbedingungen wie identische Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur in allen Kanälen des Wabenreaktors voraus^[Gut2007]. Dieses erweiterte Konvektionsmodell beinhaltet neben den Gleichungen 3.2.1 und 3.2.2 zur Berechnung der Wärmebilanzen auch Gleichungen für Stoffbilanzen (siehe Gleichung 3.2.3 und 3.2.4).

$$\frac{dT_G}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (T_{G,in} - T_{G,out}) - \frac{4}{d_H \cdot \rho \cdot c_p} \cdot \alpha_H \cdot (T_{G,in} - T_{Washcoat}) \quad 3.2.1$$

$$\frac{dT_{Washcoat}}{dt} = \frac{4}{d_H \cdot \rho \cdot c_p} \cdot \alpha_H \cdot (T_{G,in} - T_{Washcoat}) + \frac{\sum_j (r_j \cdot \Delta_R H_j)}{\rho \cdot c_p} \quad 3.2.2$$

$$\frac{dc_{G,i}}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (c_{G,i,in} - c_{G,i,out}) - \frac{4}{d_H} \cdot \beta_{m,i} \cdot (c_{G,i} - c_{Washcoat,i}) \quad 3.2.3$$

$$\frac{dc_{Washcoat,i}}{dt} = \frac{4}{d_H} \cdot \beta_{m,i} \cdot (c_{G,i} - c_{Washcoat,i}) + \sum_j (v_{i,j} \cdot r_j) \quad 3.2.4$$

Über diese Gleichungen berücksichtigt das Modell Stoffübergänge zwischen Fluid und Washcoat. Alle Reaktionen, die ausschließlich im Washcoat ablaufen können, sind analog zu Gleichung 3.2.5 aufgebaut:

$$r_j = \frac{k_j \prod_i y_i^{v_i}}{G1} \quad 3.2.5$$

$G1$ stellt hierbei einen Inhibierungsterm dar. K und k sind Sorptions- bzw. Geschwindigkeitskonstanten. Die aus den Reaktionen stammenden Enthalpiebeiträge werden in die Wärmebilanz der festen Phase eingerechnet. Eine detaillierte Beschreibung des Modells ist in Hau2009_2 zu finden^[Hau2009_2]:

$$G1 = T \cdot (1 + K_1 \cdot y_{CO} + K_2 \cdot y_{C_3H_6})^2 \cdot (1 + K_3 \cdot (y_{CO} \cdot y_{C_3H_6})^2) \cdot (1 + K_4 \cdot y_{NO_2}) \quad 3.2.6$$

Die Geschwindigkeits- und Sorptionskonstanten werden über modifizierte Arrhenius- bzw. Vant-Hoffansätze berechnet (siehe Gleichung 3.2.7 bzw. 3.2.8). Die Referenztemperatur T_{ref} beträgt 450 K.

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(-\frac{Ea_j}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad 3.2.7$$

$$K_{j'} = A_{j'} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads,j'}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad 3.2.8$$

3.2.2. LKW-Modell

Die kinetische Grundlage des LKW-Modells bilden die Reaktionen 3.1H)-3.5H), die in dem bereits erwähnten Modell von Hauptmann hinterlegt waren (siehe Tabelle 3). Diese Reaktionen sind ausreichend, um das Schadgasumsatzverhalten am Katalysator während typischen LKW-Betriebsbedingungen, die während standardisierten Fahrzyklen auftreten, zu beschreiben^[Hau2009_2].

Da jedoch im Fahrzeugbetrieb während sogenannter Heat-Up-Phasen zur DPF Regeneration (siehe Abschnitt 2.2 „Stand der Wissenschaft und Technik“) deutlich höhere HC-Konzentrationen auftreten als bei standardisierten Fahrzyklen, wurde das Modell im Rahmen dieser Arbeit um die Reaktionen 3.6H)-3.13H) erweitert. Sie berücksichtigen neben C_3H_6 auch eine zweite Komponente der unverbrannten Kohlenwasserstoffe ($C_{12}H_{26}$) sowie die oxidierende Wirkung von NO_2 auf CO und die HC Moleküle (siehe Gl. 3.6H), 3.7H), 3.9H)). Zudem sind neben den Totaloxidationen der HC-Komponenten auch Partialoxidationen im Modell hinterlegt (siehe Gl. 3.10H)-3.13H)).

Tabelle 3: Im LKW-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.

$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	$r_1 = \frac{k_1 \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.1 H)
$0.5 C_3H_6 + NO + 1.75 O_2 \rightarrow$ $1.5 CO_2 + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	$r_2 = \frac{k_2 \cdot y_{NO} \cdot r_3}{G2}$	3.2 H)
$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	$r_3 = \frac{k_3 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.3 H)
$NO + 0.5 O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$r_4 = \frac{k_4 \cdot \left(y_{NO} \cdot y_{O_2}^{0.5} - \frac{y_{NO_2}}{K_{eq}} \right)}{G1}$	3.4 H)
$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	$r_5 = \frac{k_5 \cdot y_{H_2} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.5 H)
$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$	$r_6 = \frac{k_6 \cdot y_{CO} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.6 H)
$C_3H_6 + 9 NO_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O + 9 NO$	$r_7 = \frac{k_7 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.7 H)
$C_{12}H_{26} + 18 O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 13 H_2O$	$r_8 = \frac{k_8 \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.8 H)
$C_{12}H_{26} + 37 NO_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + 37 NO$	$r_9 = \frac{k_9 \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.9 H)
$C_3H_6 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO + 3 H_2O$	$r_{10} = \frac{k_{10} \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.10 H)
$0.5 C_3H_6 + NO + O_2 \rightarrow$ $1.5 CO + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	$r_{11} = \frac{k_{11} \cdot y_{NO} \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.11 H)
$C_{12}H_{26} + 12.5 O_2 \rightarrow 12 CO + 13 H_2O$	$r_{12} = \frac{k_{12} \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.12 H)
$1.5 C_{12}H_{26} + 12.5 O_2 + 12.5 NO \rightarrow$ $18 CO + 19.5 H_2O + 6.25 N_2$	$r_{13} = \frac{k_{13} \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2} \cdot y_{NO}}{G1}$	3.13H)

Alle aufgeführten Reaktionen können nur im Washcoat ablaufen. Die aus Ihnen entstehenden Enthalpiebeiträge werden in die Wärmebilanz der festen Phase eingerechnet.

3.2.3. PKW-Modell

Das PKW-Modell ist in den Reaktionen 3.1H)-3.9H) bzw. 3.1L)-3.9L) mit dem erweiterten LKW-Modell identisch. Auf Grund der höheren NO_2 und langkettigen HC Konzentrationen im Abgas der PKWs spielen die Reaktionen 3.6)-3.9) auch während Standardbedingungen in Fahrzyklen eine entscheidende Rolle.

Neben den bisher beschriebenen Reaktionen müssen zudem auch Speichereffekte von Kohlenwasserstoffen an den in PKW-DOCs eingesetzten Zeolithen berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.3 „Stand von Wissenschaft und Technik“). Das neu entwickelte PKW-DOC-Modell sieht hierbei die Ad- und Desorption an zwei energetisch verschiedenen Speicherzentren vor (siehe Gl. 3.10L)-3.13L)). Neben der Desorption kann eine Leerung des HC-Speichers auch durch Oxidation der eingespeicherten $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Moleküle durch O_2 und NO_2 erfolgen (Gl. 3.14L)-3.17L)). Alle im Modell hinterlegten Reaktionen können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Im PKW-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.

$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	$r_1 = \frac{k_1 \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.1 L)
$0.5 C_3H_6 + NO + 1.75 O_2 \rightarrow$ $1.5 CO_2 + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	$r_2 = \frac{k_2 \cdot y_{NO} \cdot r_3}{G2}$	3.2 L)
$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	$r_3 = \frac{k_3 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.3 L)
$NO + 0.5 O_2 \rightleftharpoons NO_2$	$r_4 = \frac{k_4 \cdot \left(y_{NO} \cdot y_{O_2}^{0.5} - \frac{y_{NO_2}}{K_{eq}} \right)}{G1}$	3.4 L)
$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	$r_5 = \frac{k_5 \cdot y_{H_2} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.5 L)
$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$	$r_6 = \frac{k_6 \cdot y_{CO} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.6 L)
$C_3H_6 + 9 NO_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O + 9 NO$	$r_7 = \frac{k_7 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.7 L)
$C_{12}H_{26} + 18 O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 13 H_2O$	$r_8 = \frac{k_8 \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.8 L)
$C_{12}H_{26} + 37 NO_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + 37 NO$	$r_9 = \frac{k_9 \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.9 L)
$C_{12}H_{26} + Zeo1_ \rightarrow Zeo1_C_{12}H_{26}$	$r_{10} = k_{10} \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot x_{Zeo1_}$	3.10 L)
$Zeo1_C_{12}H_{26} \rightarrow C_{12}H_{26} + Zeo1_$	$r_{11} = k_{11} \cdot x_{Zeo1_C_{12}H_{26}}$	3.11 L)
$C_{12}H_{26} + Zeo2_ \rightarrow Zeo2_C_{12}H_{26}$	$r_{12} = k_{12} \cdot y_{C_{12}H_{26}} \cdot x_{Zeo2_}$	3.12 L)
$Zeo2_C_{12}H_{26} \rightarrow C_{12}H_{26} + Zeo2_$	$r_{13} = k_{13} \cdot x_{Zeo2_C_{12}H_{26}}$	3.13 L)
$Zeo1_C_{12}H_{26} + 18 O_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + Zeo1_$	$r_{14} = \frac{k_{14} \cdot x_{Zeo1_C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.14 L)
$Zeo1_C_{12}H_{26} + 37 NO_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + 37 NO + Zeo1_$	$r_{15} = \frac{k_{15} \cdot x_{Zeo1_C_{12}H_{26}} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.15 L)
$Zeo2_ + 18 O_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + Zeo2_$	$r_{16} = \frac{k_{16} \cdot x_{Zeo2_C_{12}H_{26}} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.16 L)
$Zeo2_C_{12}H_{26} + 37 NO_2 \rightarrow$ $12 CO_2 + 13 H_2O + 37 NO + Zeo2_$	$r_{17} = \frac{k_{17} \cdot x_{Zeo2_C_{12}H_{26}} \cdot y_{NO_2}}{G1}$	3.17L)

3.2.4. Deaktivierungs-Modell

Das Deaktivierungsmodell betrachtet im Vergleich zu den bisher vorgestellten Modellen einen Sonderfall; ist es doch in erster Linie zur Beschreibung eines HC-induzierten Deaktivierungseffektes am DOC und nicht zur korrekten Wiedergabe der Schadgasumsätze unter vielen verschiedenen Katalysator-Betriebsbedingungen entwickelt worden. Aus diesem Grund berücksichtigt das Modell auch nur Reaktionen, deren Beeinflussung durch den Deaktivierungseffekt experimentell eindeutig nachgewiesen werden können. Da die katalytische Aktivität des Katalysators mit Bildung der besagten HC-Intermediate (siehe Abschnitt 2.4 „Stand der Wissenschaft und Technik“) abnimmt, ist im Gegensatz zu den bisher vorstellten Modellen kein reiner LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hoogen-Watson) Ansatz, sondern eine Modifikation dieser Näherung unter Berücksichtigung der Anzahl an Aktiv-Zentren (A_1^* und A_2^*) verwendet worden. Die in dem Modell hinterlegten Reaktionen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Im Deaktivierungs-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.

$CO + 0.5 O_2 + A_1^* \rightarrow CO_2 + A_1^*$	$r_1 = \frac{k_1 \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2} \cdot A_1^*}{G1}$	3.1 D)
$C_3H_6 + 4.5 O_2 + A_1^* \rightarrow CO_2 + 3 H_2O + A_1^*$	$r_2 = \frac{k_2 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2} \cdot A_1^*}{G1}$	3.2 D)
$CO + 0.5 O_2 + A_2^* \rightarrow CO_2 + A_2^*$	$r_3 = \frac{k_3 \cdot y_{CO} \cdot y_{O_2} \cdot A_2^*}{G1}$	3.3 D)
$C_3H_6 + 4.5 O_2 + A_2^* \rightarrow CO_2 + 3 H_2O + A_2^*$	$r_4 = \frac{k_4 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2} \cdot A_2^*}{G1}$	3.4 D)
$C_3H_6 + 1 O_2 + A_2^* \rightarrow A_{2-C_3H_6O_2}^*$	$r_5 = \frac{k_5 \cdot y_{C_3H_6} \cdot y_{O_2} \cdot A_2^*}{G1}$	3.5 D)
$A_{2-C_3H_6O_2}^* + 3.5 O_2 \rightarrow A_2^* + 3 CO_2 + 3 H_2O$	$r_6 = \frac{k_6 \cdot x_{A_{2-C_3H_6O_2}^*} \cdot y_{O_2}}{G1}$	3.6 D)
$A_{2-C_3H_6O_2}^* \rightarrow A_2^* + C_3H_6O_2$	$r_7 = k_7 \cdot x_{A_{2-C_3H_6O_2}^*}$	3.7 D)

**Durch die Berücksichtigung der blockierbaren Aktivzentren A_2^* in den Gleichungssystemen unterscheidet sich dieses Modell signifikant von typischen global-kinetischen Reaktionssystemen.*

Die Oxidation der Schadgaskomponenten CO und C₃H₆ kann nach dem Modell an den Aktivzentren A₁* und A₂* erfolgen. A₁* repräsentiert hierbei ein Aktivzentrum, an dem sich keine HC-Intermediate bilden können. Folglich findet an A₁* keine Deaktivierung statt.

Wie bereits am ersten Aktivzentrum können an A₂* die Oxidationen der Schadgaskomponenten erfolgen, ohne dass eine Deaktivierung auftritt (Gl. 3.3 D) und 3.4 D)). Jedoch kann die Oxidation von C₃H₆ nach Gl. 3.5D) auch zu einer Intermediat-Bildung führen. Das Intermediat wird hierbei durch die Modellkomponente C₃H₆O₂ repräsentiert. Abedi et al. wiesen mittels DRIFT-Spektroskopie die Existenz von Carboxylaten auf der Katalysatoroberfläche nach^[Abe2012]. Ob es sich bei den Intermediaten tatsächlich um Moleküle der Summenformel C₃H₆O₂ handelt oder ob vielleicht sogar verschiedene Intermediate zur Deaktivierung führen, ist nicht erwiesen. Die Reaktivierung des Aktivzentrums kann nach dem Modell durch Totaloxidation (siehe Gl. 3.6 D)) oder durch Desorption des Intermediates (siehe Gl. 3.7 D)) erfolgen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die im Rahmen der Promotion gewonnenen Forschungsergebnisse behandeln die experimentelle Untersuchung und die Modellierung von Reaktionen bzw. Effekten im Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC). Hierzu sollen in einem ersten Schritt, aus Gründen der Vollständigkeit, bereits aus der Literatur bekannte LHHW-Reaktionskinetiken zur Beschreibung der Schadgas-Umsätze an den zu untersuchenden Katalysatoren angewendet werden. In einem zweiten Schritt wird der aktuelle Stand der Wissenschaft und Technik um die Identifizierung und Beschreibung bisher unbekannter Reaktionen erweitert. Das übergeordnete Ziel ist es, ein Simulations-Werkzeug zu erhalten, das die komplexe Struktur eines Diesel-Oxidations-Katalysators auf das zur reaktionstechnischen Beschreibung Notwendige reduziert. Das Modell soll letztendlich zur präzisen Vorhersage der Schadgasumsätze im DOC während eines PKW-Fahrzyklus genutzt werden.

Daran anschließend werden anhand einer HC-Intermediat bedingten Katalysator-Deaktivierung die Schwächen eines solchen global kinetischen Modells bei der Beschreibung des Katalysatorumsatzverhaltens herausgearbeitet. Es soll experimentell untersucht werden, in welchem Temperatur-/ Zeitbereich typische für die Bestimmung kinetischer Modellparameter herangezogener Light-Off/Light-Down-Zyklen deaktivierende Intermediate entstehen bzw. wieder von der Katalysatoroberfläche entfernt werden.

Im letzten Abschnitt des Ergebnisteils werden Reaktionen, die nur während sogenannter Heat-Up-Phasen* merklich auftreten, untersucht und eine modellgestützte Analyse des Einsatzes von Zonenkatalysatoren für diesen Sonderfall erarbeitet.

4.1. Simulation von PKW-Fahrzyklen

Der Ausgangspunkt für den Modellierungspart der Arbeit bildet das von Hauptmann entwickelte DOC-Modell für LKW-Applikationen. In ihm sind die Reaktionen 4.1.1-4.1.5 hinterlegt.

**Unter einem Heat-Up versteht man die erhöhte Eindosierung von Treibstoff in den Motor-Zylinder zur Anreicherung des Abgases mit Kohlenwasserstoffen. Die im DOC freiwerdende Verbrennungsenthalpie der Kohlenwasserstoffe wird zur Regeneration des nachgeschalteten DPFs genutzt* ^[Han2008,Eth2015].

$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	4.1.1
$0.5 C_3H_6 + NO + 1.75 O_2 \rightarrow 1.5 CO_2 + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	4.1.2
$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	4.1.3
$NO + 0.5 O_2 \rightleftharpoons NO_2$	4.1.4
$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	4.1.5

Eine genaue Beschreibung der Modellannahmen ist im Methodenteil hinterlegt. Noch detailliertere Informationen zum LKW-Modell können der Dissertation von Hauptmann entnommen werden^[Hau2009_2].

Aus der Literatur sind deutliche Unterschiede zwischen LKW- und PKW-Anwendungen bekannt^[Wat2012,Ada1996]. Diese wurden im Abschnitt „Stand der Wissenschaft und Technik“ (Unterkapitel: Betriebsbedingungen des DOCs) explizit aufgeführt und sind hier in Tabelle 6 noch einmal kurz zusammengefasst.

Tabelle 6: Eigenschaften von PKW- und LKW-Abgasen bzw. Abgasnachbehandlungssystemen^[Wat2012,Ada1996].

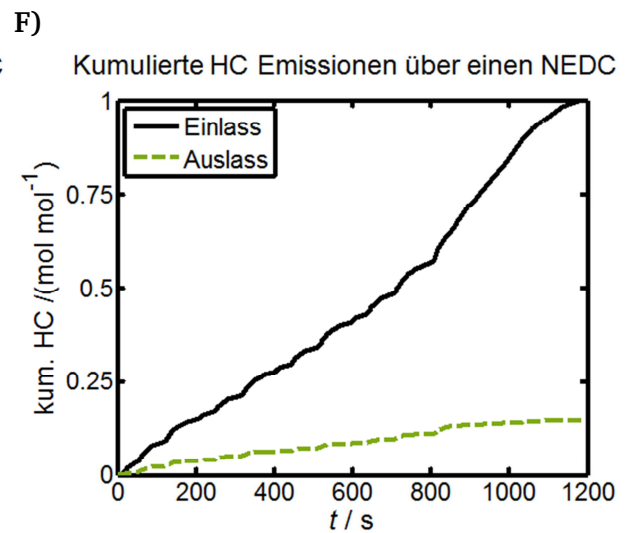
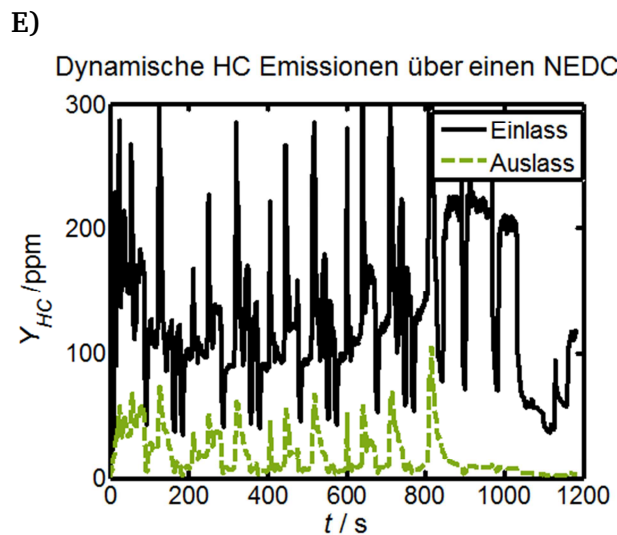
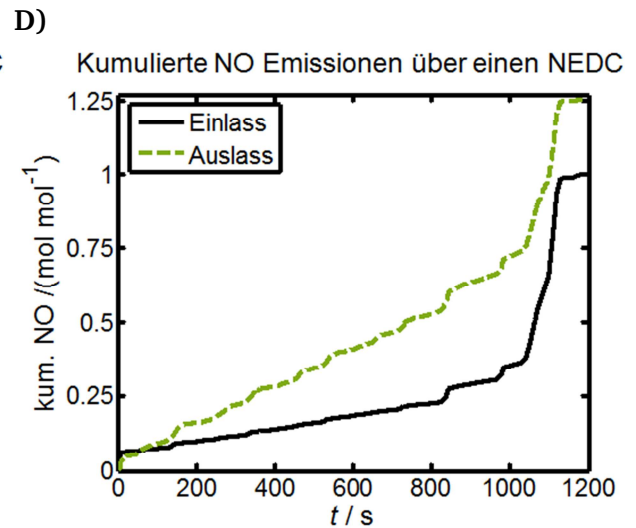
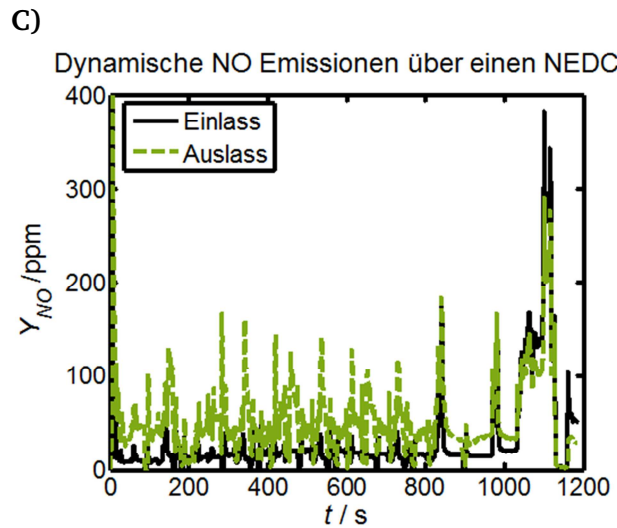
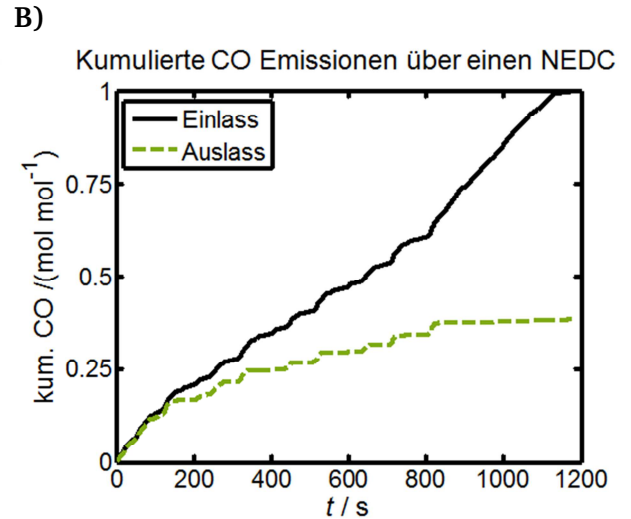
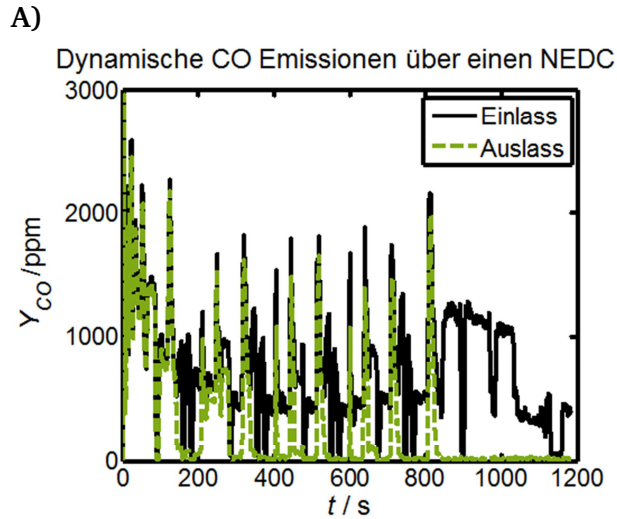
Applikation	Beispiel Fahrzyklus	Abgas-Temperatur	NO ₂ /NO _x -Verhältnis	CO/ HC-Konzentrationen	Einsatz von Zeolith als HC-Speicher
LKW	WHTC	Hoch*	Niedrig**	Niedrig***	Selten
PKW	NEDC WLTC	Niedrig*	Hoch**	Hoch***	Häufig

*hoch: ($T_{\text{Einlass}} \text{ oft } > 200 \text{ }^\circ\text{C}$), niedrig: ($T_{\text{Einlass}} T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$); über Fahrzyklus siehe Abbildung 4.

**niedrig: ($NO_2/NO_x\text{-Ratio oft } < 0,1$), hoch: ($NO_2/NO_x\text{-Ratio oft } > 0,5$); über Fahrzyklus.^[Umi2016]

*** niedrig: ($Y_{CO} \text{ oft } < 30 \text{ ppm}$), hoch ($Y_{CO} \text{ oft } > 1000 \text{ ppm}$); über Fahrzyklus.^[Umi2016]

Um explizit zu demonstrieren, dass die im LKW-Modell hinterlegten Reaktionen nicht ausreichen um alle Phänomene eines PKW-Fahrzyklus beschreiben zu können, sind die dynamischen und kumulierten Emissionen sowie die Raumgeschwindigkeit und DOC-Einlass-Temperatur über einen NEDC (New-European-Driving-Cycle) in Abbildung 9 aufgelistet. Der NEDC-Fahrzyklus wird typischerweise zur Bestimmung der Abgaswerte von PKWs herangezogen (siehe „Stand der Wissenschaft und Technik“) und wurde in diesem speziellen Fall an einem Umicore Motorprüfstand aufgezeichnet.



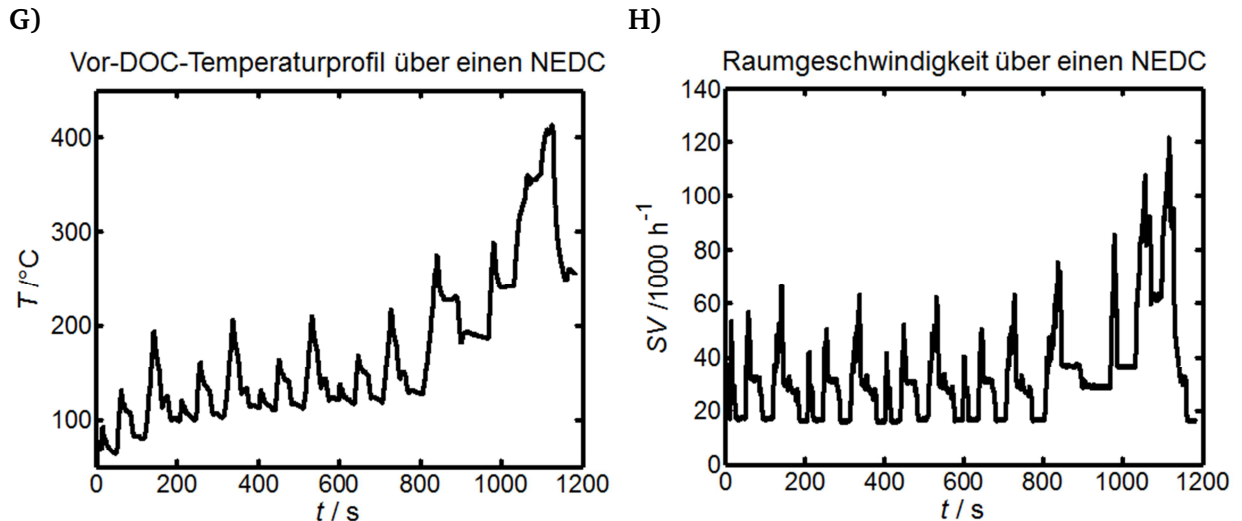


Abbildung 9: Präsentation eines NEDC-Fahrzyklus, der an einem Umicore-Motorenprüfstand zur Bestimmung von PKW-Abgaswerten aufgezeichnet wurde. Die über den Fahrzyklus gemessenen dynamischen* und kumulierten** Vor-DOC bzw. Nach-DOC Emissionen sind für CO (A) & B)), NO (C) & D)) und HC (E & F)) dargestellt. Die VorKat-Temperatur sowie die Raumgeschwindigkeit sind in G) bzw. H) hinterlegt. Besonders die NO und HC Emissionen sollen unterstreichen, dass die im LKW-Modell hinterlegten Reaktionen nicht ausreichen, um einen Fahrzyklus für PKWs abzubilden.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Vollteil)

*die dynamischen Emissionen werden in ppm angegeben. Die Größe bezieht sich hierbei auf Volumenanteile des Schadgases in dem Gesamtgasstrom.

**die kumulierten Emissionen wurden auf den Einlassstrom der entsprechenden Schadgaskomponente normiert.

Anhand der Abbildung 9 C-F) lassen sich Phänomene erkennen, die mittels des LKW-Modells nicht abgebildet werden können. Diese Phänomene sowie die entsprechenden Schwachstellen des LKW-Modells sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Schwächen des LKW-Modells einen PKW-Fahrzyklus korrekt wiederzugeben. Die Feststellung erfolgt mittels eines NEDC-Fahrzyklus aus Abbildung 9.

Phänomen des PKW Fahrzyklus	Ursache	Schwäche des LKW-Modells
Während eines NEDC Fahrzyklus wird NO nicht nur verbraucht sondern auch gebildet (siehe Abbildung 9 C und D)	NO ₂ ist ein starkes Oxidationsmittel. Es wird unter einer partiellen Reduktion mit den Reaktionspartnern CO und HC-Spezies zu NO umgesetzt.	Konzentrationsveränderungen des NOs sind im LKW-Modell nur über Gleichung 4 berücksichtigt. Diese beinhaltet lediglich eine Oxidation von NO zu NO ₂ . Demzufolge kann eine NO-Bildung mittels des LKW-Modells nicht beschrieben werden.
Bereits bei niedrigen Abgastemperaturen < 100 °C reduziert der DOC den Anteil an Kohlenwasserstoffen im Abgas, obwohl bei diesen Temperaturen nachweislich noch keine Oxidation dieser Komponenten in signifikantem Ausmaß erfolgt (siehe Abbildung 9 E und F)	Der auf den PKW-Technologien eingesetzte Zeolith speichert bevorzugt langkettige Kohlenwasserstoffe bei niedrigen Temperaturen. Diese werden so zurückgehalten und bei Erreichen höherer Temperaturen auf dem Katalysator oxidiert.	In dem LKW-Modell sind nur kurzkettige Kohlenwasserstoffe berücksichtigt (Beispielkomponente C ₃ H ₆) welche mittels O ₂ oxidiert werden (Gleichung 3). Langkettige Kohlenwasserstoffe werden weder in Bezug auf ihre Oxidation noch in Bezug auf ihre Einspeicherung berücksichtigt.

NO₂-Reduktion

Um das etablierte DOC-Modell zur Simulation von PKW-Fahrzyklen verwenden zu können, wurde das Modell in einem ersten Schritt um die partielle Reduktion von NO₂ mit CO bzw. mit C₃H₆ zu NO erweitert (siehe Gl. 4.1.6 und 4.1.7). Diese Reaktionen sind bereits aus der Literatur durch die Arbeiten von Tournalias et al. und Watling et al. bekannt (siehe auch Kapitel: „Stand der Wissenschaft und Technik“)^[Tou2011,Wat2012].



Um die kinetischen Parameter (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie) der Gleichungen 1-4 und 6-7 sowie die Inhibierungsterme der einzelnen Komponenten (K1, K2 und K4, siehe Abschnitt „Methoden/Modellierung“) zu bestimmen, wurde eine

Parameterschätzung der Größen an die Ergebnisse des zweiten Light-Off der Messungen 1-5 aus Tabelle 8 mittels des nichtlinearen kleinste Quadrate Solvers LSQNONLIN in MATLAB durchgeführt.

Tabelle 8: Durchgeführte Messungen zur Bedatung des kinetischen PKW-DOC-Modells.

Messung	SV / 1000 h⁻¹	Y_{CO} / Ppm	Y_{HC} /ppm C3	C12	Y_{NO} / Ppm	Y_{NO2} / Ppm
1	30	500	100	-	200	100
2	60	2000	100	-	200	100
3	60	500	100	-	50	50
4	60	500	100	-	200	100
5	90	500	100	-	200	100
6	60	-	-	71	0	0
7	60	400	-	71	200	100

Die Messungen 1-5 wurden mit einem 3x1 “ langen Bohrkern aus dem Pt-Pd-Katalysator 1 (siehe Abschnitt „Methoden/Experimentelles/Katalysatoren“) analog zu dem in Abbildung 10 A) dargestellten Temperaturschema an dem Synthesegasprüfstand 20 (siehe Abschnitt „Methoden/Experimentelles/Aufbau PSt20“) durchgeführt. Nach einer 300 s langen Konditionierungsphase in einem oxidativen schadgasfreien Gasstrom wurden zwei aufeinander folgende Light-Offs im jeweiligen Reaktionsgas durchgeführt.

Die experimentellen und simulierten Konzentrationen von CO, C₃H₆, NO und NO₂ während des zweiten Light-Offs der Messung 4 sind in Abbildung 10 B) als Beispiel aufgezeichnet.

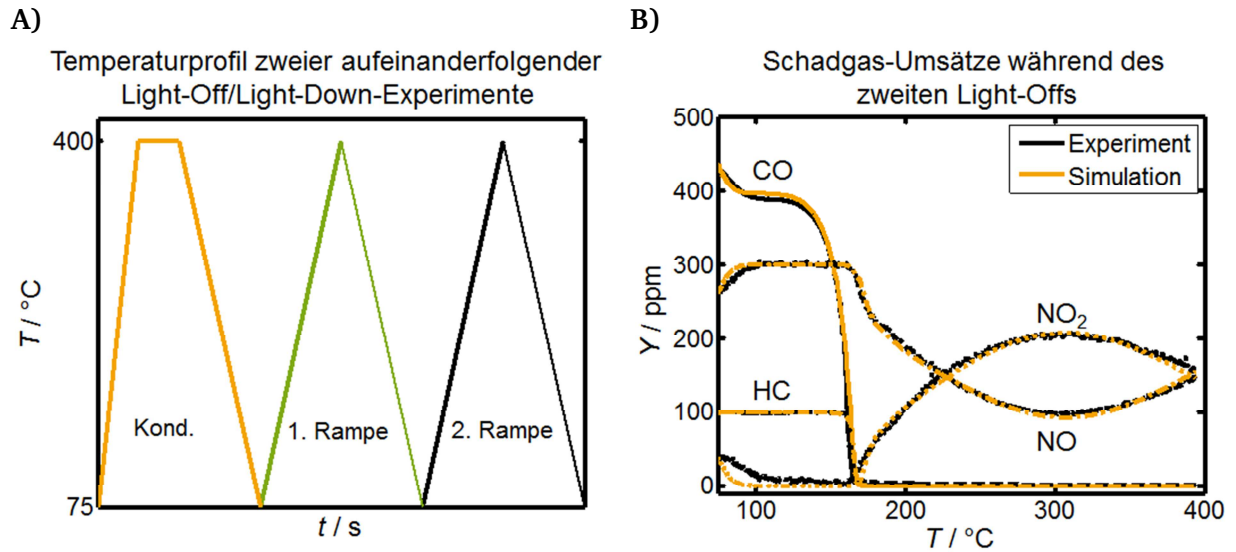


Abbildung 10: Vergleich der experimentellen und simulierten Schadgasumsätze von CO, C₃H₆, NO und NO₂ während des zweiten Light-Offs (siehe Rampe 2 in A)). Die Gegenüberstellung der Umsatzkurven (B) wurde zur Demonstration der Wiedergabefähigkeit des experimentellen Umsatzverhaltens durch das PKW-DOC-Modell durchgeführt. Die Modellparameter wurden hierzu an die Experimente angepasst.

Reaktionsbedingungen: SV 60 000 h⁻¹, 500 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 200 ppm NO, 100 ppm NO₂, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min)

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Für alle Schadgaskomponenten kann die Simulation das Experiment mit nahezu deckungsgleicher Präzision wiedergeben. Die einzigen Unterschiede sind im Fall von NO₂ zu beobachten. Die Oxidation von CO mittels NO₂ findet bereits bei niedrigeren Temperaturen als der der Starttemperatur (75 °C) statt und erreicht im Hinblick auf NO₂ im Falle des Experiments bei ca. 100 °C Vollumsatz (siehe Gl. 4.1.6). Der simulierte Vollumsatz wird bereits bei 10 °C niedrigeren Temperaturen erreicht.

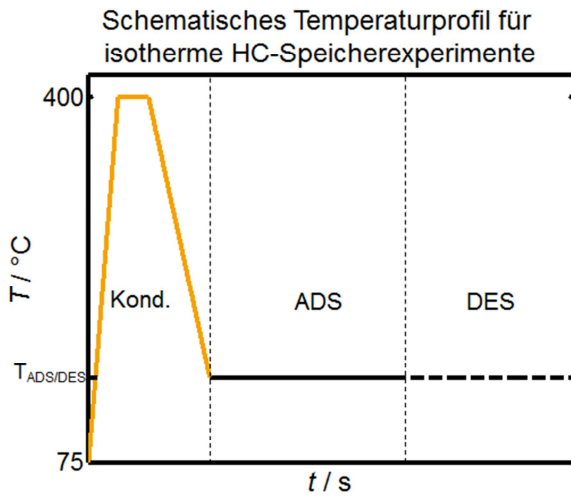
Nach der vollständigen Oxidation von CO und C₃H₆ durch O₂ bei ca. 160 °C kommt die Oxidation von NO zu NO₂ zum Tragen (siehe Gl. 4). NO₂ kann an dem applizierten Pt-Pd-DOC also verbraucht und gebildet werden. Die Reaktionsbedingungen entscheiden, welcher Prozess bevorzugt an dem Katalysator abläuft. Generell kann von einem NO₂-Verbrauch bei niedrigen Temperaturen ausgegangen werden, da NO₂ im Vergleich zu O₂ das stärkere Oxidationsmittel mit einer stärkeren Adsorption an Pt-Oberflächen darstellt (siehe Kapitel „Stand der Wissenschaft und Technik“)^[Get2009,Kat2007,Tou2011,Wat2012].

HC-Speicher

Erste Modellierungen des Speicherverhaltens von zeolithhaltigen DOCs wurden von Sempara et al. und Koltsakis et al. durchgeführt^[Sem2008,Kol2014]. Modellierungen von HC-Speicherexperimenten an zeolithhaltigen TWCs mit ausgetauschten Fe-Ionen (Three-Way-Catalysts, Einsatzbereich Benzinfahrzeug) wurden von Ramanathan et al. erarbeitet^[Ram2012]. Alle Arbeiten beinhalteten eine modellierte HC-Speicherkomponente, an der Adsorption und Desorption nach einem Arrhenius-Ansatz erfolgen konnte. Jedoch war keines der bisher verwendeten Modelle in der Lage das experimentelle Desorptionsverhalten korrekt wiederzugeben.

Um das experimentelle Speicherverhalten des verwendeten Zeolithen zu charakterisieren wurden analog zu dem in Abbildung 11 A) dargestellten Temperaturschema, jeweils nach einer fünfminütigen Konditionierungsphase in einer oxidativen Umgebung ohne Schadgase vier adiabatische Dodecan-Speicherexperimente bei 100, 150, 200 und 250 °C durchgeführt. Da lediglich die Adsorption bzw. Desorption und keine etwaigen Umsätze gemessen werden sollten, wurden 75 ppm Dodecan in N₂ bei einer Raumgeschwindigkeit von 60000 h⁻¹ über 1000 s lang auf den Katalysator gegeben (siehe Messung 6 in Tabelle 8). Anschließend wurde die Zufuhr von Dodecan unterbrochen und das Desorptionsverhalten des Kohlenwasserstoffs für 1000 s in N₂ betrachtet (siehe Abbildung 11 B)).

A)



B)

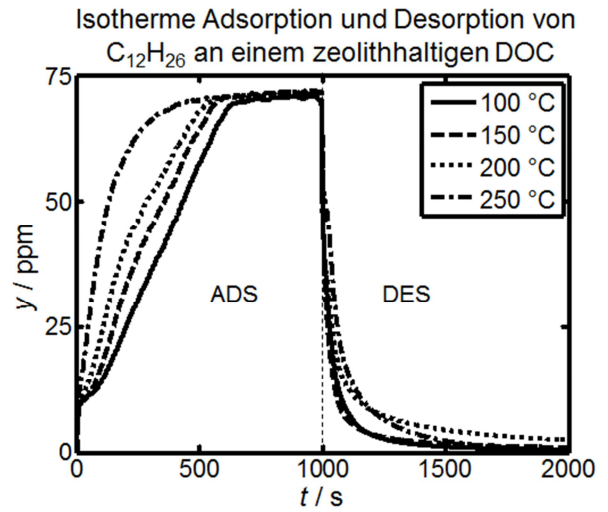


Abbildung 11: Untersuchung des $C_{12}H_{26}$ -Speicherverhaltens des zeolithhaltigen DOCs (Katalysator 1). Die schematische Darstellung des Temperaturprofils für die isothermen Speicher-Experimente sowie für die oxidative Vorbehandlung des Katalysators sind in A) gegeben. Die Ergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsexperimente bei 100, 150, 200 und 250 °C können B) entnommen werden.

Reaktionsbedingungen: SV 60 000 h^{-1} , 75 ppm $C_{12}H_{26}$, N_2 Füllgas, Konditionierung: Gasstrom aus 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Alle Messungen zeigen einen sofortigen HC-Durchbruch bis ca. 10 ppm. Die übrigen Kohlenwasserstoffe werden am Zeolithen adsorbiert. Wie aus thermodynamischer Sicht erwartet werden kann, speichert der Zeolith mit steigender Temperaturen weniger HC-Moleküle und entleert sich schneller^[Atk2004_2].

Anders als bei den Vorarbeiten auf diesem Gebiet^[Sam2008, Kol2014] sollen nun für die Simulation der HC Adsorption und Desorption zwei verschiedene Arten von Adsorptionszentren in dem Modell hinterlegt werden (siehe Gl. 4.1.8-4.1.11).



Die Simulation der vier Speicherexperimente aus Abbildung 11 B) mit nur einer und zwei verschiedenen Arten an Adsorptionsstellen kann Abbildung 12 entnommen werden. Für die

Parametrierung wurden für den ersten Fall nur die kinetischen Parameter (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie) der Gleichungen 4.1.8 und 4.1.9 sowie die Anzahl an Speicherplätzen der Zeo1_-Komponente mittels des nicht linearen quadratischen MATLAB-Solvers LSQNONLIN angepasst. Die Reaktionen 10 und 11 wurden hierbei ausgeschaltet. Für den zweiten Fall wurden alle kinetischen Parameter der Gleichungen 4.1.8-4.1.11 sowie die Anzahl an Speicherplätzen beider in dem Modell hinterlegten Komponenten Zeo1_ und Zeo2_ optimiert.

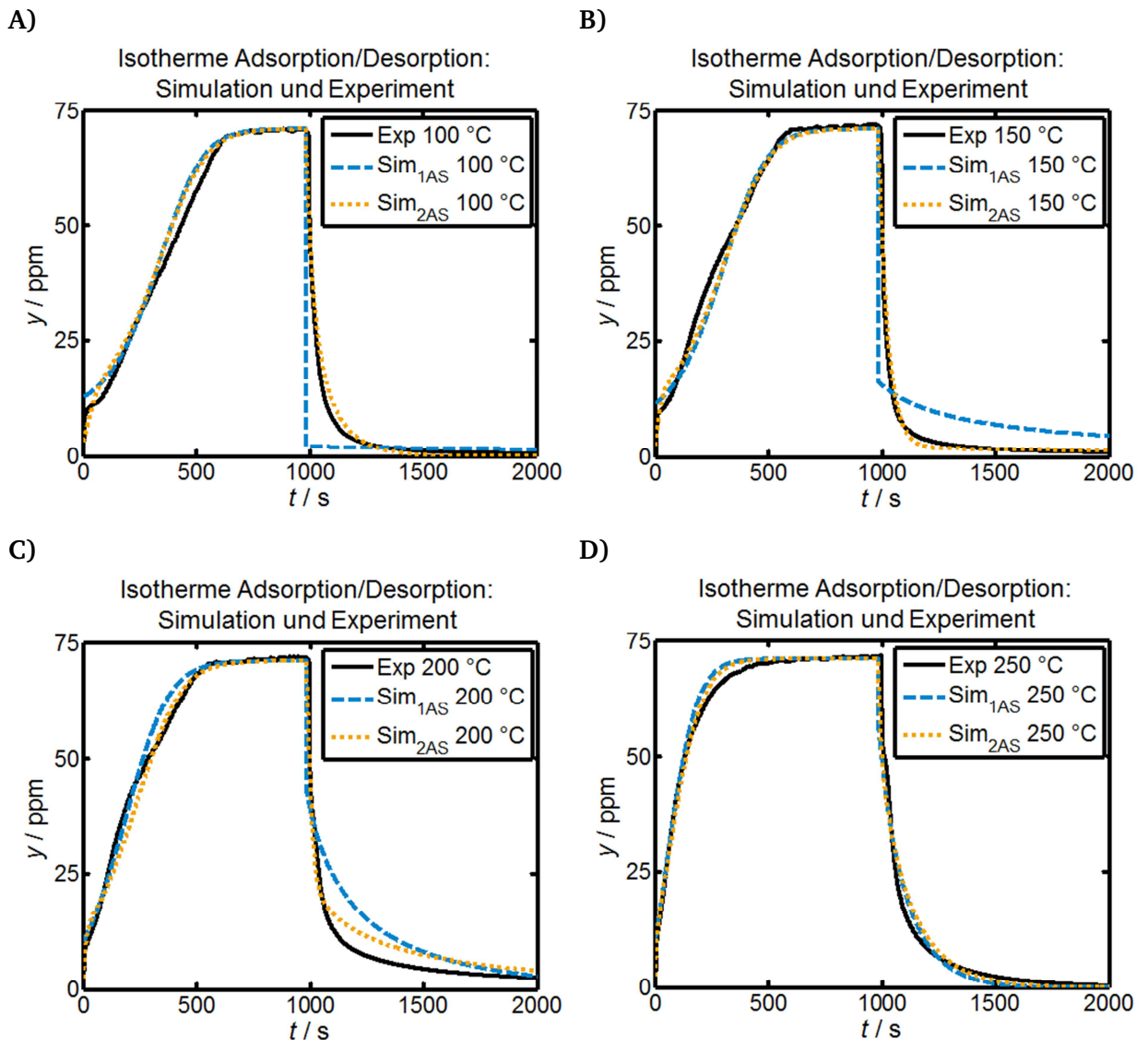


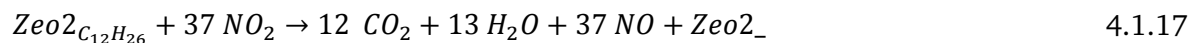
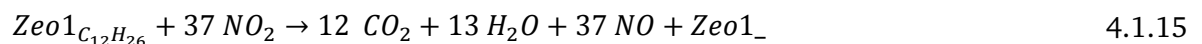
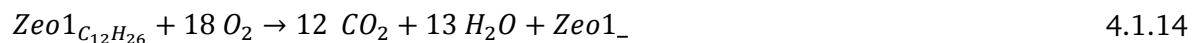
Abbildung 12: Vergleich der experimentellen mit den durch das PKW-DOC-Modell simulierten Ergebnissen aus Abbildung 11. Im ersten Fall erfolgte die Modell-Parameter-Optimierung an die experimentellen Daten unter der Annahme, dass alle Adsorptionszentren energetisch gleichwertig wären; im zweiten Fall wurden zwei verschiedene Arten von Adsorptionszentren im Modell hinterlegt.

Das Modell mit nur einer Adsorptionsstelle ist nicht in der Lage das experimentelle Desorptionsverhalten korrekt wiederzugeben. Die simulierten Ergebnisse erinnern stark an die von Koltsakis et al. und Sempera et al.^[Sam2008,Kol2014]. Besonders bei niedrigen Temperaturen weichen die simulierten Werte stark von den experimentellen ab.

Die Hinterlegung der zweiten Adsorptionsstelle im Modell führt hingegen zu fast deckungsgleichen Ergebnissen zwischen Experiment und Simulation. Die Simulation alleine ist kein Beweis für die Existenz verschiedener Adsorptionszentren, jedoch kann sie als Hinweis auf diese gedeutet werden. Das Vorhandensein zweier Adsorptionszentren an einem Kupfer-Zeolithen wurde für den Ammoniakspeicher eines SCR-Katalysators bereits durch die Bestimmung verschiedener Adsorptionseenthalpien nachgewiesen^[Phi2014]. Der experimentelle Nachweis für die Existenz mehrerer Adsorptionszentren an dem auf dem Katalysator eingesetzten Zeolithen konnte leider auf Grund der zu ungenauen Messanalytik und Dosierapparatur im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden.

Leerung des HC-Speichers

Da Kohlenwasserstoffe nicht nur adsorbieren bzw. desorbieren sondern auch an dem Edelmetall durch O₂ bzw. NO₂ oxidiert werden können^[Mra2013], wurden die Reaktionen 4.1.12-4.1.17 in das Modell implementiert.



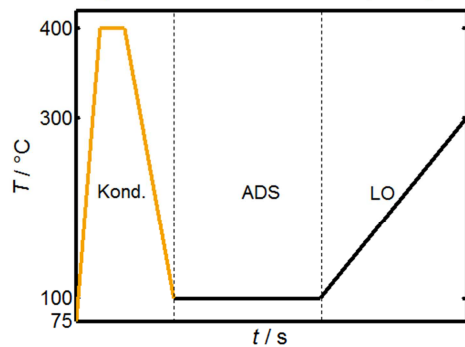
Hierbei ist es schwierig zu entscheiden, welche der Reaktionen 4.1.12-4.1.17 wirklich eine wichtige Rolle spielen. Dass Dodecan durch O₂ und NO₂ an edelmetallhaltigen Katalysatoren oxidiert wird, ist aus der Literatur bekannt (Gl. 4.1.12 und 4.1.13),^[Mra2013] jedoch ist es unwahrscheinlich, dass in den schmalen Kanälen des Zeolithen relativ große Pt bzw. Pd Partikel implementiert sind, an denen das eingespeicherte Dodecan reagieren kann. Da die Reaktionen 4.1.12 und 4.1.13 allerdings die Adsorption von C₁₂H₂₆ aus der Gasphase beinhalten, müsste das gesamte eingespeicherte Dodecan erst wieder desorbieren um nach erneuter Adsorption am Edelmetall oxidiert zu werden. Da es auch denkbar erscheint, dass

Dodecan an den Auslasskanälen des Zeolithen direkt auf den edelmetallhaltigen Washcoat übergeht, wurden alle im Modell implementierten Reaktionen zur Simulation genutzt. Oberflächen-Untersuchungen könnten über die genauen Prozesse der Oxidation des eingespeicherten Dodecans Aufschluss geben. Da so ein präzises Modell allerdings dann auch noch Knudsendiffusion, Porendiffusion und gegebenenfalls verschiedene Stoffübergangsterme beinhalten müsste, wurde von vorneherein auf eine so detaillierte Beschreibung des Phänomens verzichtet. Es gilt der Grundsatz: Das Modell sollte so simpel wie möglich gehalten werden, aber noch alle Effekte beschreiben können. Beinhaltet ein Modell mehr Annahmen als zur Charakterisierung eines experimentellen Phänomens notwendig sind, besteht die Gefahr, dass die erhöhte Anzahl an optimierbaren Parametern eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ergibt, ohne dass die chemisch/physikalische „Wahrheit“ durch das Modell abgebildet wird.

Für die Parameterschätzung der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien der Gleichungen 12-17 sowie des Inhibierungsterms von Dodecan wurden die kinetischen Größen mittels des nicht linearen quadratischen MATLAB-Solvers LSQNONLIN an die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 13 angepasst (siehe Messung 7 in Tabelle 8). Das Experiment wurde analog zu dem in Abbildung 13 A) dargestellten Temperaturschema durchgeführt. Nach einer oxidativen Vorbehandlung des Katalysators ohne Schadgase wurde bei 100 °C eine 1000 s lange Haltezeit für die Adsorption von Dodecan veranschlagt, der ein Light-Off auf 300 °C folgte. Die experimentellen und simulierten Molenbrüche während des Light-Offs können Abbildung 13 B) entnommen werden.

A)

Temperaturrampe eines Light-Off-Experimentes mit vorhergehender isothermer Adsorptionsphase



B)

Schadgasumsätze während des Light-Off-Experimentes nach einer vorhergehenden isothermen Adsorptionsphase

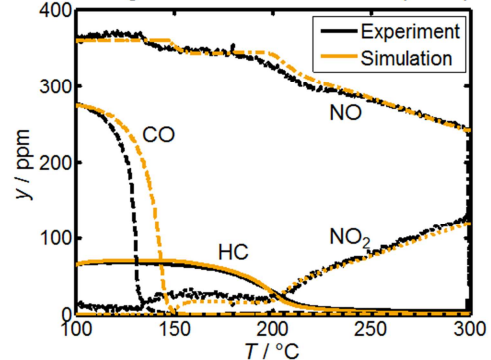


Abbildung 13: Simulation der gemessenen Schadgasumsätze von CO, $C_{12}H_{26}$, NO und NO_2 während des in A) dargestellten Temperaturschemas mittels des PKW-DOC-Modells. Dem Light-Off ging eine oxidative Vorbehandlung sowie eine 1000 s lange Haltezeit zur $C_{12}H_{26}$ -Adsorption bei 100 °C voraus. Die experimentellen und simulierten Schadgasumsätze während des Light-Offs sind in B) miteinander verglichen.

Reaktionsbedingungen: SV 60 000 h^{-1} , 400 ppm CO, 75 ppm $C_{12}H_{26}$, 220 ppm NO, 130 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min)

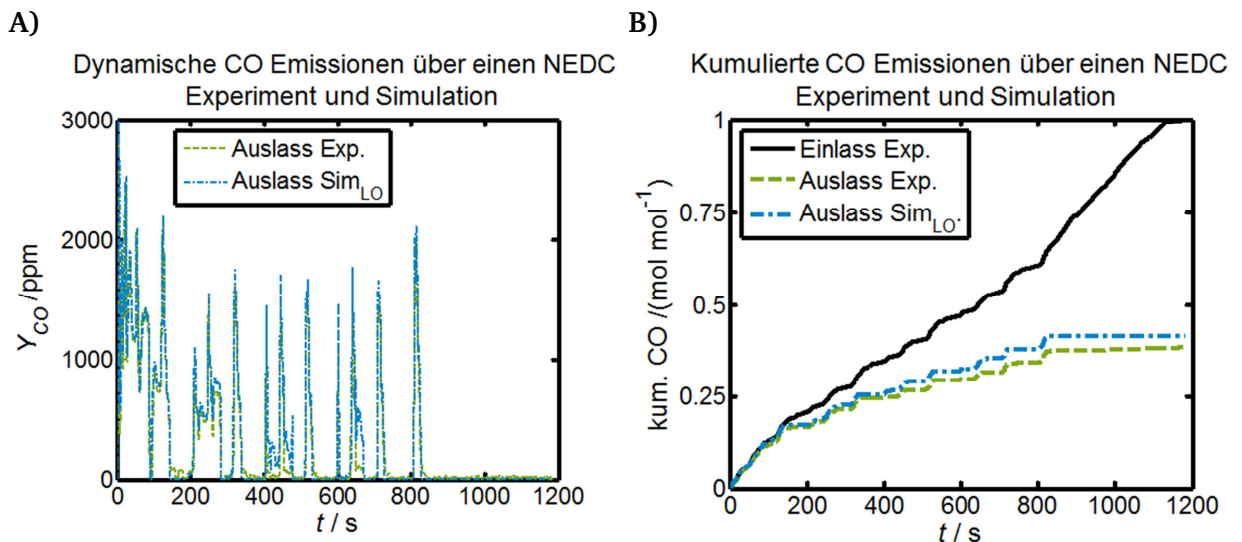
Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Die Simulation kann das Experiment mit einer sehr hohen Übereinstimmung in Bezug auf Dodecan, NO und NO_2 wiedergeben. Die einzigen merklichen Unterschiede treten in dem Temperaturbereich zwischen 140 und 150 °C im Fall von NO und NO_2 auf. Diese Abweichung ist mit der schlechten Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten CO-Light-Off erklärbar. Der experimentelle CO-Umsatz erreicht 50 % bei ca. 8 °C niedrigeren Temperaturen als der simulierte obwohl der $C_{12}H_{26}$ -Inhibierungsterm im Modell ausgeschaltet wurde. Diese Abweichung erscheint an dieser Stelle der Arbeit unverständlich, da die simulierten Daten des CO-Umsatzes bisher eine nahezu deckungsgleiche Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen lieferten (siehe Abbildung 10). Jedoch wird der Leser im nächsten Abschnitt „HC induzierte Deaktivierungen“ erfahren, dass bei der Bestimmung kinetischer Parametern ein fundiertes Wissen über die „Vorgeschichte“ eines Katalysators notwendig ist, um eine präzise Bestimmung der kinetischen Parameter zu gewährleisten. So kann die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von C_3H_6 während des Hochheizens unabhängig vom Inhibierungsterm einen großen Einfluss auf die CO-Light-Off-Kurve haben.

Simulation Fahrzyklus

In diesem Abschnitt soll das bisher aufgebaute Modell zur Beschreibung des PKW-Fahrzyklus (NEDC) aus Abbildung 9 angewendet werden. Alle kinetischen Parameter des Modells wurden lediglich an die bisher beschriebenen Experimente am Modellgasprüfstand angepasst. Eine Anpassung an den Fahrzyklus selbst erfolgte nicht.

Für die Simulation wurden alle an einem Motorenprüfstand aufgezeichneten Daten wie Vor-DOC-Temperatur, Massenstrom, Molenbrüche der einzelnen Gaskomponenten etc. in das Modell eingegeben. Ein Vergleich der experimentellen mit den simulierten dynamischen und kumulierten Emissionen ist in den *Abbildung 14 A-F)* für CO, HC und NO dargestellt. Bei den Kohlenwasserstoffen wurde in der Simulation zwischen lang- und kurzkettigen HC-Komponenten unterschieden. Die langkettigen wurden durch Dodecan, die kurzkettigen durch Propen im Modell abgebildet. Der Stoffmengenanteil der jeweiligen HC-Komponente wurde anhand der, in der kälteren Startphase des Fahrzyklus adsorbierten, Kohlenwasserstoffe bestimmt (siehe Abbildung 9 g)). Hierbei wurde die Näherung eingegangen, dass lediglich zwei verschiedene HC-Komponenten im Gasgemisch vorhanden sind und dass sich ihr Verhältnis während des gesamten Fahrzyklus nicht ändert.



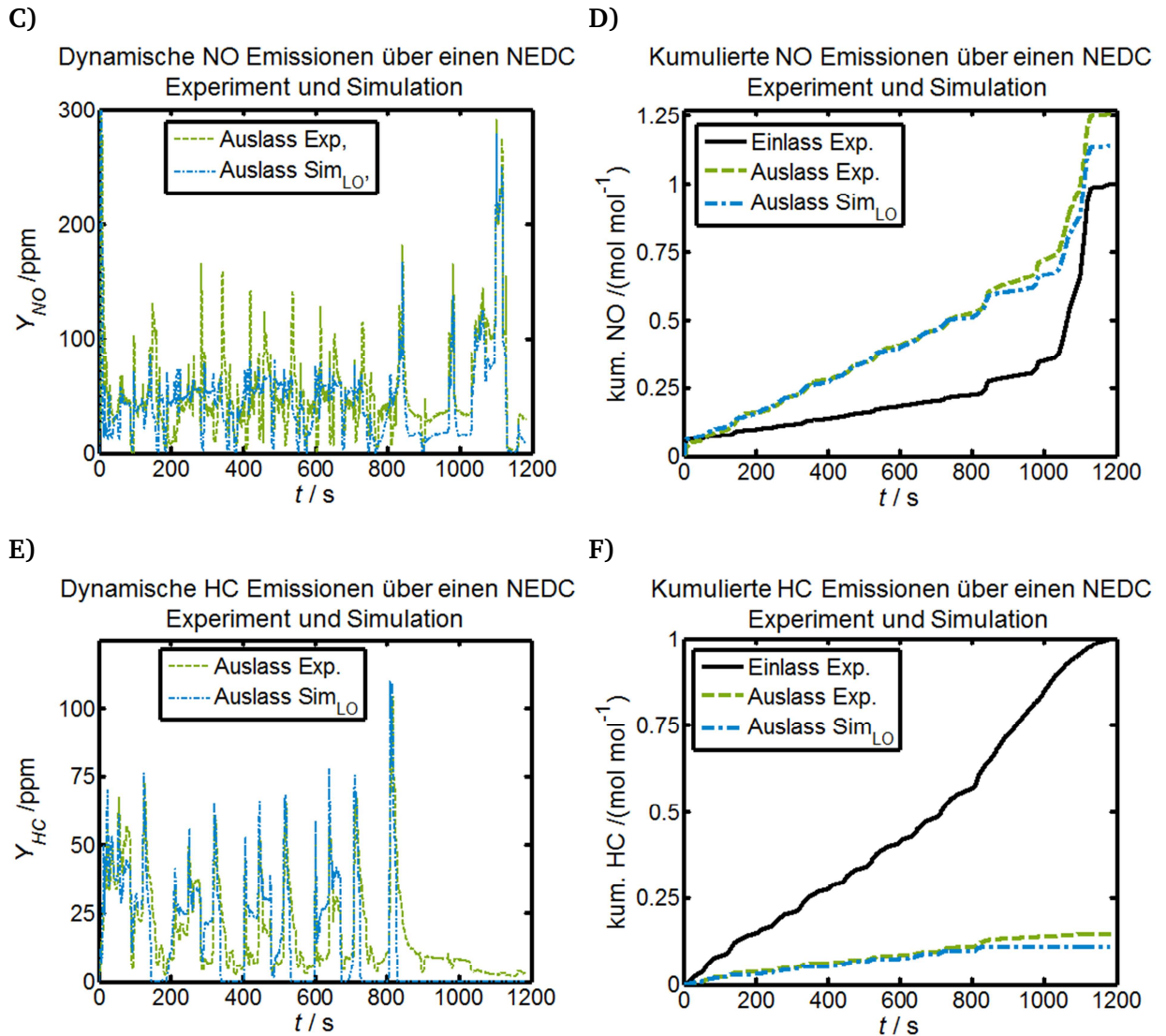


Abbildung 14: Simulation der Schadgasumsätze während eines NEDC-Fahrzyklus mittels des PKW-DOC-Modells. Alle kinetischen Parameter des Modells wurden mittels der bisher beschriebenen Experimente unter kontrollierten Reaktionsbedingungen an Prüfstand 20 bestimmt.

Die experimentellen und simulierten dynamischen Nach-DOC sowie die kumulierten Vor-DOC und Nach-DOC Emissionen sind im Fall von CO in A) & B), für NO in C) & D) und für HC in E & F) dargestellt.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Vollteil)

Trotz der Näherungen weisen Experiment und Simulation eine gute Übereinstimmung auf. Die simulierten HC und NO Emissionen weichen erst nach 800 s von den experimentellen Daten ab und betragen in Bezug auf die kumulierten Werte maximal 4,8 und 11 %. Die zu hohen simulierten Schadgasumsätze am Ende des Fahrzyklus fallen mit dem Anstieg der VorKat-Temperatur zusammen (siehe Abbildung 9 g)). Eine temperaturbedingte Änderung der HC-Zusammensetzung im Abgasgemisch während dieser Zeitspanne scheint

wahrscheinlich. Zudem können in diesem Temperaturbereich auch Oxidationen des Edelmetalls durch NO_2 erfolgen, die die Aktivität des Katalysators mindern^[Hau2009,Hau2012,Hau2013,Dub2016].

Im Gegensatz zu NO und HC weisen die simulierten CO Emissionen bereits nach 350-400 s des Fahrzyklus eine Abweichung zum Experiment auf. Diese Abweichung kann nicht durch eine mögliche Oxidation des Edelmetalls oder durch eine veränderte Zusammensetzung des HC -Anteils im Gasgemisch erklärt werden. Da jedoch auch hier der maximale Unterschied der simulierten und experimentellen Werte in Bezug auf die kumulierten Emissionen lediglich bei 3,3 % liegt, kann von einer sehr präzisen Wiedergabe des Fahrzyklus durch die Simulation gesprochen werden. Prinzipiell können so über das Modell, dessen kinetische Parameter unter kontrollierten Laborbedingungen bestimmt wurden, Aussagen über Schadgasemissionen am Fahrzeug getroffen werden ohne, dass das Fahrzeug hierzu gestartet werden muss. Das Modell liefert eine Vorstellung über die Schadgasumsätze bei vielen verschiedenen Betriebsbedingungen, ohne dass diese gemessen werden müssen.

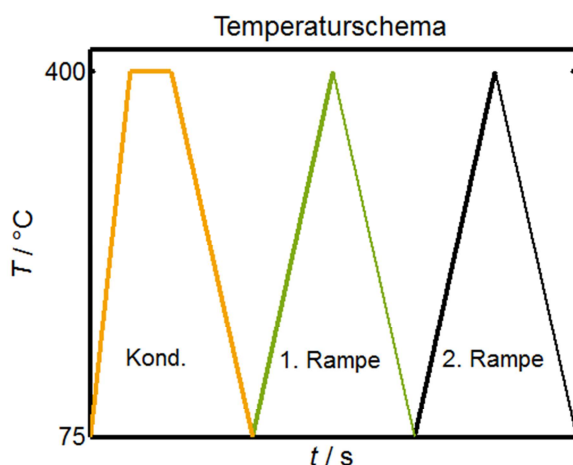
Obwohl die Wiedergabe des Experimentes durch die Simulation als äußerst präzise eingestuft werden kann, weisen global-kinetische-LHHW-Modelle, durch die eingegangenen Näherungen einige Schwächen auf. Eine Schwäche des Modells ist zum Beispiel, dass der kinetische Mechanismus den Schadgasumsatz als Funktion der Temperatur und der Schadgaskonzentration nicht aber als Funktion der Katalysatorvorgeschichte beschreibt. Im nächsten Abschnitt soll ein Effekt, der eben diese Katalysatorvorgeschichte betrifft, genauer untersucht werden. Er kann nicht über LHHW-Modelle beschrieben werden, spielt aber bei der Bestimmung ihrer kinetischen Parameter eine entscheidende Rolle.

4.2. HC-induzierte Katalysator-Deaktivierung

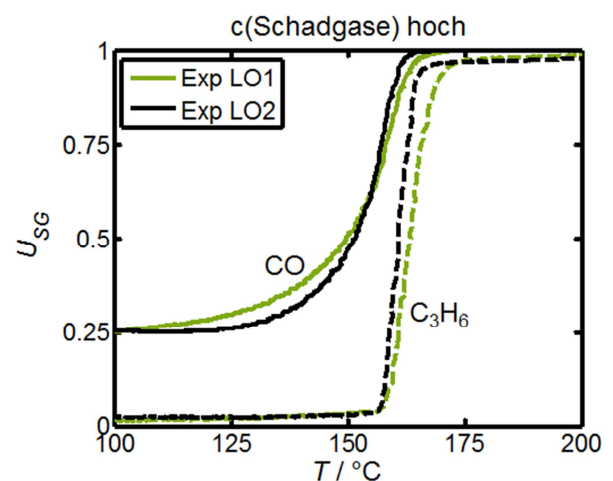
Generell ist es unabdingbar, ein fundiertes Wissen über die Aktivität bzw. die Aktivitätsänderungen eines Katalysators zu haben; werden doch anhand dieser Informationen Voraussagen über Schadgasumsätze bei definierten Betriebszuständen getroffen. Bei der Modellierung von Katalysatoren werden zur Bestimmung der kinetischen Modell-Parameter Experimente gewählt, die die Reaktionsbedingungen am Fahrzeug widerspiegeln. Soll eine spätere Simulation eines Fahrzyklus‘ erfolgreich sein, muss sich der Katalysator während dieser Experimente im gleichen Aktivitätszustand befinden wie später am Fahrzeug.

Betrachtet man zwei typische nacheinander aufgezeichnete Light-Off-Kurven, die zur Parametrierung des im vorhergehenden Abschnitt herangezogenen Modells genutzt wurden, wird die Ähnlichkeit der beiden Umsatzkurven ersichtlich (siehe Abbildung 15 B)). Als logische Konsequenz sollte eine Parametrierung der kinetischen Parameter des Modells unabhängig von dem gewählten Light-Off ähnliche Werte mit minimalen Abweichungen ergeben. Verändert man jedoch die Reaktionsbedingungen (in dem vorliegenden Fall die Schadgaskonzentrationen), so verschiebt sich der zweite Light-Off im Vergleich zum ersten hin zu höheren Temperaturen (siehe Abbildung 15 C)). Bei diesem Experiment, das im vorhergehenden Abschnitt nicht zur Bestimmung der kinetischen Parameter des Modells herangezogen wurde, würde es einen signifikanten Unterschied machen, ob man den ersten oder zweiten Light-Off zur Modell-Bedeutung nutzt. Die Reaktionsbedingungen der beiden Experimente sind in Tabelle 9 aufgelistet.

A)



B)



C)

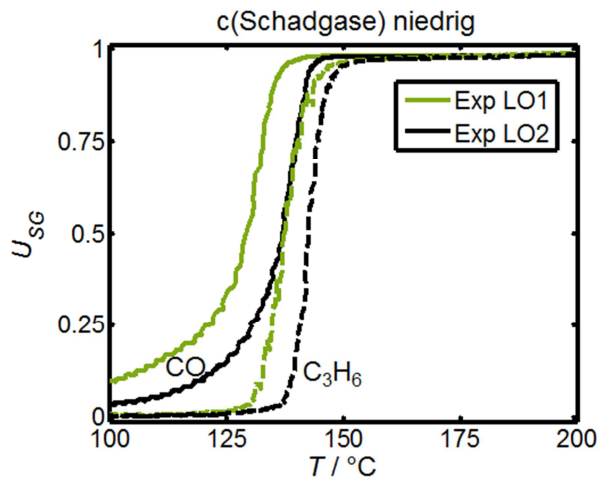


Abbildung 15: Darstellung der Light-Off-Kurven zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen für verschiedene Reaktionsbedingungen. A) Temperaturschema der Versuchsdurchführung, B) erste und zweite CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurve bei einer hohen Schadgaskonzentration sowie C) erste und zweite CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurve bei einer niedrigen Schadgaskonzentration.

Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 9

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen für die beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen aus Abbildung 15.

Messung	SV / 1000 h ⁻¹	Y _{CO} / Ppm	Y _{HC} /ppm		Y _{NO} / ppm	Y _{NO2} / Ppm
			C3	C12		
Schadgas hoch	30	500	100	-	200	100
Schadgas niedrig	30	250	100	-	50	-

4.2.1. Charakterisierung des HC-induzierten Deaktivierungseffektes

Um das Phänomen der unterschiedlichen Light-Off-Kurven genauer zu untersuchen, wurden in einem weiteren Experiment drei aufeinander folgende Light-Off/Light-Down-Zyklen unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 15 C) durchgeführt. Diese Bedingungen werden in diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit als „Standard-Bedingungen“ bezeichnet.

Da der Fokus der Untersuchung auf den CO bzw. C₃H₆ Umsätzen am Katalysator liegen soll, wurden die Temperaturzyklen analog zu dem in Abbildung 16 A) abgebildeten Temperaturschema, nach einer oxidativen Vorbehandlung, nur bis zu 160 °C durchgeführt.

Die Light-Off-Kurven für die drei Experimente sind in den Abbildung 16 B) und C) für CO und C₃H₆ dargestellt. Die zweite und dritte Light-Off-Kurve sind für beide Schadgase deckungsgleich und im Vergleich zur ersten zu höheren Temperaturen hin verschoben. Um 50 % CO- und C₃H₆-Umsatz zu erzielen, werden während des zweiten und dritten Light-Offs ca. 10 °C und 7 °C höhere Temperaturen benötigt als während des ersten.

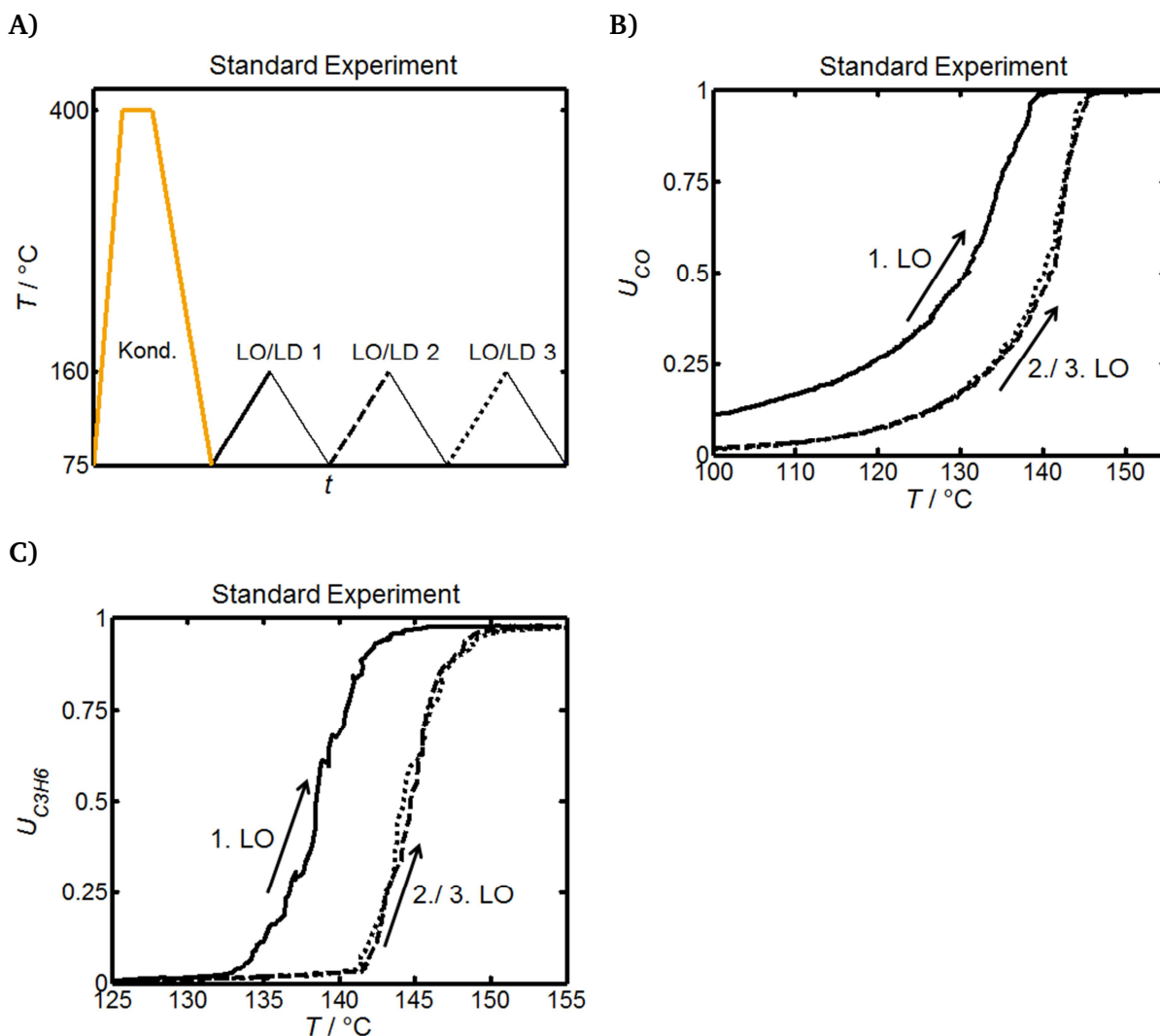


Abbildung 16: Demonstration des HC-induzierten Deaktivierungsphänomens. Eine schematische Temperaturrampe für drei aufeinander folgende Light-Off/Light-Down-Zyklen inklusive der oxidativen Vorbehandlung ist in A) dargestellt. Die drei CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurven sind in B) bzw. C) abgebildet. Die für die Messungen eingestellten Reaktionsbedingungen werden in Bezug auf diesen Abschnitt (HC-induzierte Deaktivierung) als Standard-Reaktionsbedingungen bezeichnet.

Standard-Reaktionsbedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Offensichtlich findet während des ersten Light-Off/Light-Down-Zyklus eine Deaktivierung des Katalysators statt, die anschließend über alle nachfolgenden Zyklen konstant bleibt und in äquivalenten Umsatzkurven resultiert. Dieses Phänomen wurde kürzlich von Herrmann et al. an einem Pt-Katalysator beobachtet und der Bildung von C_3H_6 -Intermediaten zugesprochen. Diese Intermediate lagern sich auf der Katalysatoroberfläche ab, blockieren seine Aktivzentren und führen so zu einer Deaktivierung des Katalysators^[Her2016].

Eine HC-Intermediate bedingte Katalysatordeaktivierung wurde erstmals von Abedi et al. erwogen^[Abe2012]. Er führte lediglich ein einziges Light-Off/Light-Down-Experiment an einem Pt-Katalysator durch und beobachtete mit steigendem C_3H_6/CO -Verhältnis einen Wechsel von einer normalen zu einer inversen Hysterese*. Mittels DRIFT-Spektroskopie konnten HC-Intermediate (Carboxylate) an Pt/ Al_2O_3 Pulverproben nachgewiesen werden.

Im Unterschied zu den untersuchten Pt-Katalysatoren weist der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Pt/Pd-Katalysator (Katalysator 1) keine deutliche inverse Hysterese auf (siehe Anhang Abb. 1Z). Jedoch verhält sich das beobachtete Deaktivierungsphänomen sehr ähnlich zu denen aus den bisherigen Publikationen^[Her2016].

Der wissenschaftliche Beitrag dieses Abschnitts besteht aus einer genaueren Untersuchung des oben beschriebenen Deaktivierungseffekts an dem Pt/Pd-Katalysator. Hierbei wird systematisch untersucht, unter welchen Versuchsbedingungen eine Katalysatordeaktivierung auftritt und unter welchen nicht. Es soll herausgearbeitet werden, an welchen Stellen des Light-Off/Light-Down-Zyklus HC-Intermediate gebildet werden und unter welchen Reaktionsbedingungen diese wieder vom Katalysator entfernt werden können. Eine Simulation des Deaktivierungseffektes rundet diesen Abschnitt der Arbeit ab.

**Unter einer inversen Hysterese versteht man, dass eine Light-Off-Kurve bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als eine darauffolgende Light-Down-Kurve.*

Ist die Deaktivierung wirklich HC induziert?

Auch wenn die Ergebnisse aus Abbildung 16 stark an das Deaktivierungsphänomen von Herrmann et al. und Abedi et al. erinnern, soll hier kurz überprüft werden, ob die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Deaktivierung wirklich auf die Bildung von HC Intermediaten zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurden die Light-Off/Light-Down-Experimente aus Abbildung 16 ohne C_3H_6 wiederholt. Zusätzlich wurde ein Experiment ohne NO bzw. ohne

NO und C₃H₆ im Gasstrom durchgeführt. Die benötigten Temperaturen für einen CO-Umsatz von 50 % während des ersten, zweiten und dritten Light-Off ist in Tabelle 10 dargestellt.

*Tabelle 10: Benötigte Temperatur für 50 % CO Umsatz während des ersten, zweiten und dritten Hochheizens dreier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Experimente. Die Experimente wurden analog zu dem Temperaturschema aus Abbildung 16 A einmal in Abwesenheit von C₃H₆, einmal in Abwesenheit von NO und einmal in Abwesenheit von C₃H₆ und NO durchgeführt.**

Light-Off	Standard T _{50%} / °C	ohne NO T _{50%} / °C	ohne C ₃ H ₆ T _{50%} / °C	ohne C ₃ H ₆ , NO T _{50%} / °C
1.	130	125	126.5	115
2.	140	129.5	127.5	115.5
3.	140	129	127	-

**die Light-Off-Kurven sind im Anhang unter Abb. 22 abgebildet*

In Abwesenheit von C₃H₆ findet keine Deaktivierung des Katalysators statt; während allen drei Light-Off-Experimenten wird die gleiche Temperatur zum Erreichen von 50 % CO-Umsatz benötigt (siehe Spalte 3 und 4 in Tabelle 10). In der Abwesenheit von NO (und der Anwesenheit von C₃H₆) kann jedoch das gleiche Deaktivierungsphänomen wie in Abbildung 16 beobachtet werden, obwohl alle Light-Off-Kurven auf Grund von der fehlenden NO-Inhibierung zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben sind (siehe Spalte 2).

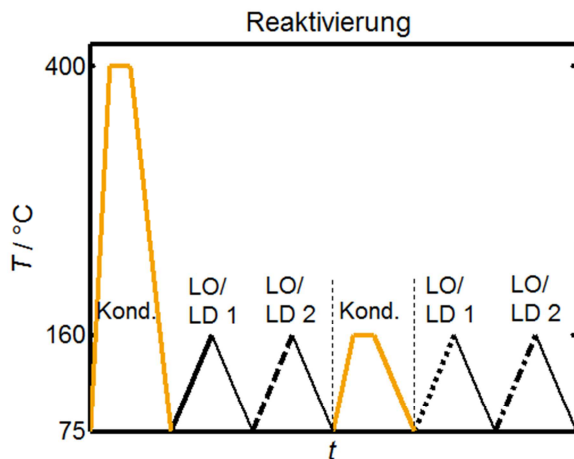
Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass der Deaktivierungseffekt auf die C₃H₆ Moleküle im Abgas zurückzuführen ist. Andere Deaktivierungsmechanismen, wie die Edelmetall-Oxidation durch NO₂^[Hau2009] bzw. O₂^[Hau2012,Hau2013,Dub2016] wurden in erster Linie nach einer reduktiven Vorbehandlung des Katalysators und bei höheren Temperaturen beobachtet, was einen signifikanten Beitrag zu dem im Rahmen der Arbeit untersuchten Deaktivierungsphänomen unwahrscheinlich macht.

Reaktivierung des Katalysators

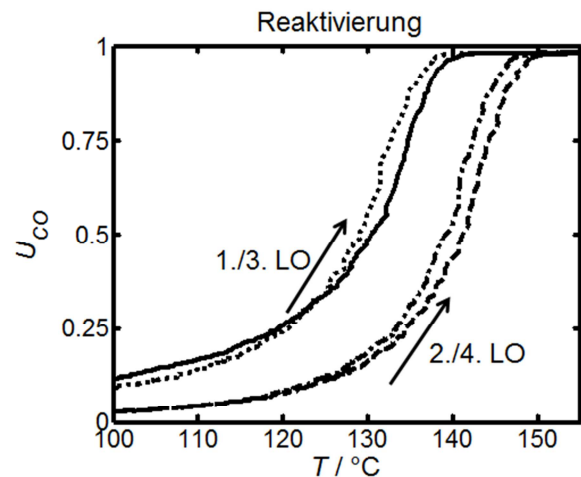
Nach der Interpretation des Standard-Experimentes befindet sich der Katalysator nach der ersten oxidativen Konditionierung bei 400 °C in einem maximal aktivierten Zustand, da alle HC-Intermediate, die bei niedrigeren Temperaturen im Vorfeld gebildet worden sind abgebrannt werden. Im Folgenden soll diese „Reaktivierung“ im Detail untersucht werden.

Für die Untersuchung wurde eine Serie von Light-Off/Light-Down-Experimenten durchgeführt, wobei der Katalysator bei verschiedenen Temperaturen zwischen 75 und 160 °C oxidativ zwischenkonditioniert wurde. Der Aktivitätszustand des Katalysators wurde durch ein nachfolgendes Light-Off-Experiment im Schadgas überprüft. Das verwendete Temperaturrampen-Protokoll ist in *Abbildung 17 A)* abgebildet. Nach einer oxidativen Vorbehandlung des Katalysators ohne Schadgase bei 400 °C wurden zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen im Reaktionsgas durchgeführt, um den Katalysator zu deaktivieren. Anschließend wurde der Katalysator in einem oxidativen schadgasfreien Feed bei einer niedrigeren Temperatur rekonditioniert (in diesem Fall bei 160 °C), bevor zwei weitere Light-Off/Light-Down-Zyklen im Schadgas durchgeführt wurden. Ein Vergleich der ersten und zweiten CO- bzw. C₃H₆-Light-Off-Kurve, die nach der Konditionierung bei 400 °C aufgezeichnet wurden, mit der dritten und vierten Light-Off-Kurve, die direkt nach der Konditionierung bei 160 °C vermessen wurde, sind in den *Abbildung 17 B)* und *C)* dargestellt.

A)



B)



C)

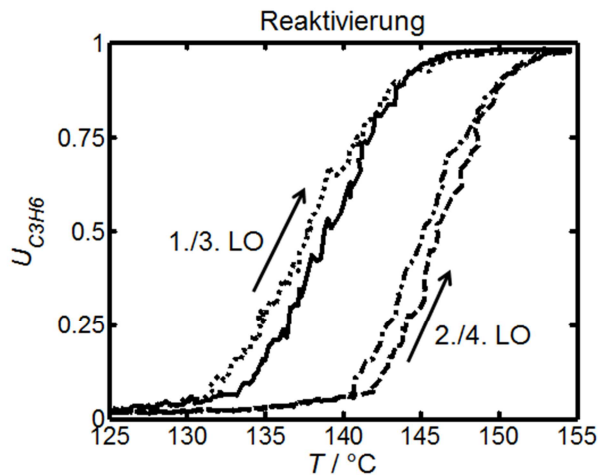


Abbildung 17: Demonstration der Reaktivierungsmöglichkeit des Katalysators. Nach einer oxidativen Vorbehandlung des Katalysators bei 400 °C wurden zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen unter Standard Bedingungen durchgeführt, um den Katalysator zu deaktivieren. Anschließend wurde der Katalysator bei 160 °C oxidativ rekonditioniert, um ihn zu reaktivieren bevor zwei weitere Light-Off/Light-Down-Zyklen durchgeführt wurden. Eine schematische Temperaturrampe für das Experiment ist in A) zu finden. Die Light-Off-Kurven für CO sind in B) und für C₃H₆ in C) dargestellt.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Die Light-Off-Kurven, die direkt nach den Konditionierungen aufgezeichnet wurden, (Light-Off 1 und 3) sind identisch und repräsentieren den aktivsten Zustand des Katalysators. Die nachfolgenden Light-Off-Kurven (2 und 4) benötigen ca. 11 °C höhere Temperaturen, um 50 % CO-Umsatz zu erreichen. Die HC-Intermediate werden während oder nach dem ersten Light-Off gebildet und blockieren Aktivzentren des Katalysators, wodurch seine Aktivität für die nachfolgenden Light-Off/Light-Down-Zyklen verringert wird. Eine Temperaturrampe in einem oxidativen Gasgemisch ohne Schadgase bis 160 °C ist ausreichend, um alle HC-Intermediate zu entfernen.

Das Experiment aus *Abbildung 17 A)* wurde mit verschiedenen Zwischen-Konditionierungstemperaturen wiederholt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 11* zusammengefasst. Die Tabelle beinhaltet die Unterschiede in den Light-Off-Temperaturen (T_{U50%}) zwischen dem deaktivierten Katalysator (zweiter Light-Off) und dem reaktivierten (3. Light-Off). Ein Temperaturunterschied von 10 °C entspricht einer vollständigen Wiederherstellung der Katalysatoraktivität, wie diese auch durch eine Konditionierung bei 400 °C erhalten wird.

Tabelle 11: Effizienz der Regenerierung bei verschiedenen Temperaturen. Die Experimente wurden analog zu dem in Abbildung 17 A) dargestellten Ablauf durchgeführt. Die Tabelle beinhaltet die Light-Off Temperatur für 50 % CO-Umsatz während des dritten Light-Off (reaktiviert) als eine Funktion der Temperatur und der Zeit. Als Referenz wurden 130 °C während des ersten Light-Offs (aktiviert) und 140 °C während des zweiten Light-Offs (deaktiviert) benötigt um den entsprechenden Umsatz zu erhalten.

Konditionierung	Oxidative	N₂
	T_{50%} / °C	T_{50%} / °C
160 °C, 300s	130	130
140 °C, 3600s	-	131
130 °C, 200s	-	135
130 °C, 3600s	-	135
120 °C, 3600s	131	140
110 °C, 3600s	131	-
100 °C, 3600s	133	-
75 °C, 3600s	133	140
75 °C, 1000s	133	140

Eine oxidative Konditionierung bis 110 °C ist ausreichend, um den Katalysator vollständig zu reaktivieren. Konditionierungstemperaturen von 75-100 °C führen immer noch zu einer teilweisen Reaktivierung. Bei 75 °C ist kein Unterschied zwischen den Auswirkungen einer 1000 und einer 3600 s langen Konditionierung feststellbar.

Zusätzlich zu den Experimenten mit einer oxidativen Zwischenkonditionierung wurden Experimente mit einer Zwischenkonditionierung in N₂ durchgeführt. Die Ergebnisse dieser experimentellen Serie sind ebenfalls in *Tabelle 11* dargestellt. Im Gegensatz zu den oxidativen Zwischenkonditionierungen sind 140 °C notwendig, um den Katalysator in N₂ vollständig zu reaktivieren. Bei 130 °C wird unabhängig von der Konditionierungszeit nur noch eine unvollständige Reaktivierung erzielt, während bei 120 °C keine Reaktivierung mehr stattfindet.

Die Tatsache, dass bereits bei 75 °C eine teilweise Reaktivierung des Katalysators in einem oxidativen schadgasfreien Gasstrom erzielt wird, während wenigstens 130 °C benötigt werden, um eine Reaktivierung in N₂ zu beobachten, gibt Grund zu der Annahme, dass die Reaktivierung nach wenigstens zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen kann. Während in

N₂ nur Desorptionen der HC-Intermediate vorstellbar sind, können diese in einem O₂-haltigen Gasgemisch immer noch vollständig oxidieren.

Im Gegensatz zu Konditionierungstemperaturen über 100 °C in einer O₂-haltigen schadgasfreien Atmosphäre bzw. 130 °C in N₂, werden bei niedrigeren Temperaturen lediglich unvollständige Reaktivierungen erreicht. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass es mindestens zwei verschiedene Spezies von HC-Intermediaten gibt, die unterschiedlich stark an die Katalysatoroberfläche gebunden sind und die unterschiedliche Reaktionsbedingungen benötigen, um entfernt zu werden. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen von Abedi et al., der verschiedene HC-Spezies mittels DRIFT-Spektroskopie auf der Katalysatoroberfläche detektierte^[Abe2012].

Die Katalysatoraktivität über der Light-Off-Temperatur

Betrachtet man die Ergebnisse des letzten Kapitels, so wirkt ein Zurückbleiben der HC-Intermediate auf der Katalysatoroberfläche bei Temperaturen oberhalb des HC-Light-Off ($T_{U100\%}$) unwahrscheinlich. Nach Erreichen des C₃H₆-Vollumsatzes wird sich die Reaktionsfront der oxidierenden Schadgase mit steigender Feed-Temperatur immer mehr zum Katalysatoreinlass hinbewegen^[Rus2011]. So herrschen früher oder später über einen großen Längenabschnitt des Katalysatorkanals ähnliche Reaktionsbedingungen wie während der Reaktivierungsphase. Folglich wäre bei hohen Temperaturen ein Großteil des Katalysators frei von HC-Intermediaten.

Zur Überprüfung dieser Annahme, wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt, die für den Katalysator vor Einsetzen des Light-Downs verschiedene Vorgeschichten bereitstellen. Zuerst wurde der Katalysator unter einem schadgasfreien oxidativen Feed-Strom über die C₃H₆-Light-Off Temperatur ($T=155\text{ °C}$) erhitzt, bevor er in der Standard-Reaktionsgas Mischung abgekühlt wurde. In einem zweiten Schritt wurde ein regulärer Light-Off/Light-Down-Zyklus unter einem konstanten Zustrom der Standard-Reaktionsgas Mischung durchgeführt, bevor abschließend der Zyklus mit einer Haltezeit von 2500 s oberhalb der C₃H₆-Light-Off-Temperatur ($T_{U100\%}$) wiederholt wurde. Allen drei Experimenten ging eine oxidative Vorbehandlung ohne Schadgase voraus. Die Light-Down-Temperaturen für 25, 50 und 75 % CO-Umsatz sind in *Tabelle 12* dargestellt.

Tabelle 12: Benötigte Temperatur für 25, 50 und 75 % CO-Umsatz für drei Light-Down-Experimente nach dem Hochheizen in einer schadgasfreien oxidativen Atmosphäre (1), einem Standard-Light-Off (2) und einem Standard-Light-Off mit anschließender Haltezeit von 2500 s (3).

Messung	T _{25%}	T _{50%} /°C	T _{75%} /°C
Nach Hochheizen in N ₂	118	125	128.5
Nach Hochheizen im Reaktionsgemisch	119	127	130
Nach Hochheizen im Reaktionsgemisch + 2500 s Haltezeit	117	124	127.5

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Light-Down-Kurven nach unterschiedlichen Vorbehandlungen festzustellen. Wenn die HC-Intermediate nach Erreichen des C₃H₆-Vollumsatzes stabil auf der Katalysatoroberfläche verblieben, wären Unterschiede in den Light-Down-Kurven zu erwarten. Folglich kann von gleichen Ausgangsbedingungen des Katalysators bei Einsetzen des Light-Downs ausgegangen werden; was wiederum auf eine intermediatfreie Katalysatoroberfläche oberhalb der C₃H₆-Light-Off-Temperatur (T_{U100%}) schließen lässt.

Einfluss von Raumgeschwindigkeit und CO-Konzentration auf den Deaktivierungseffekt

Am Anfang dieses Abschnitts wurde demonstriert, dass die HC induzierte Deaktivierung nicht unter allen Reaktionsbedingungen zu einem sichtbaren Effekt führt. So konnte in Abbildung 15 beispielsweise die Deaktivierung nur bei niedrigen Schadgaskonzentrationen beobachtet werden. In diesem Kapitel soll systematisch untersucht werden, unter welchen Reaktionsbedingungen eine HC-induzierte Deaktivierung auftritt und unter welchen diese ausbleibt. Hierzu wurden zwei Light-Off/Light-Down-Experimente analog zu dem Temperaturschema in Abbildung 16 A) mit unterschiedlichen CO-Konzentrationen und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 13* aufgelistet. Die benötigten Temperaturen zum Erreichen von 50 % C₃H₆ Umsatz sind im Anhang enthalten (siehe Tabelle 3 Z).

In einem ersten Schritt wurde nach der oxidativen Vorbehandlung des Katalysators die CO Konzentration gegenüber den Standard-Reaktionsbedingungen im Gasstrom verdoppelt (500 ppm). Mit Ausnahme der CO-Konzentration herrschten Standard-Reaktionsbedingungen.

*Tabelle 13: Darstellung des Einflusses von Raumgeschwindigkeit und CO-Konzentration auf den HC- induzierten Deaktivierungseffekt. Die Tabelle beinhaltet die benötigten Temperaturen für das Erreichen von 50 % CO-Umsatz während des ersten und zweiten Light-Offs. Alle Experimente folgten dem Ablauf der ersten zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen von Abbildung 16, wobei lediglich die CO Konzentration und die Raumgeschwindigkeit verändert wurden. SV_{hoch} : $SV=90000h^{-1}$ (standard $30000 h^{-1}$), CO_{hoch} : $Y_{CO}= 500 ppm$ (standard $250 ppm$), $CO_{niedrig} = 50 ppm$.**

CO	Standard	SV hoch	c(CO) hoch	SV hoch, c(CO) niedrig
1. LO $T_{50\%} / ^\circ C$	130	146	151.5	109
2. LO $T_{50\%} / ^\circ C$	140	146	153	118
T / $^\circ C$	10	0	1.5	9

**die entsprechenden Light-Off-Kurven sind im Anhang unter Abb. 3Z -5Z abgebildet*

Die Deaktivierung verschwindet völlig bei höheren CO-Konzentrationen von 500 ppm. Gleiches geschieht durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von $30000 h^{-1}$ auf $90000 h^{-1}$. Es ist auffällig, dass die Light-Off Temperaturen bei beiden Experimenten, bei denen die Deaktivierung ausbleibt, gegenüber denen des Standard-Experiments erhöht sind (a.G.v. CO- Inhibierung und verkürzter Verweilzeit). Dies legt die Idee nahe, dass das Ausbleiben der Deaktivierung mit der erhöhten Light-Off-Temperatur verbunden ist. Möglicherweise sind die HC-Intermediate bei hohen Temperaturen auf der Katalysator-Oberfläche nicht stabil.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein weiteres Experiment bei der erhöhten Raumgeschwindigkeit von $90000 h^{-1}$, aber einer stark verringerten CO-Konzentration durchgeführt ($Y_{CO} = 50 ppm$), so dass der SV bedingten Erhöhung der Light-Off-Temperatur die verringerte Schadgaskonzentration entgegengewirkt. Dieses Experiment hatte eine niedrigere Light-Off-Temperatur als das Standard-Experiment und wies in Übereinstimmung mit den Annahmen eine Deaktivierung auf.

Kreuz-Experimente, erster und zweiter Zyklus bei verschiedener Raumgeschwindigkeit

Es existieren zwei mögliche Erklärungen für das Ausbleiben des Deaktivierungsphänomens bei höheren Light-Off/Light-Down-Temperaturen:

1. Die HC-Intermediate sind bei höheren Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche instabil. Demzufolge würden bei höheren Light-Down- Temperaturen nur eine geringe Anzahl an HC-Intermediaten entstehen, die nicht ausreichen, um eine Deaktivierung des Katalysators herbeizuführen.
2. Bei höheren Light-Off-Temperaturen könnten die HC-Intermediate, die während des Light-Off-Zweiges gebildet werden, ausreichend sein, um den Katalysator in einem so starken Ausmaß zu deaktivieren, dass der Ausgangszustand des Katalysators keine entscheidende Rolle mehr spielt. HC-Intermediate, die eventuell während des Light-Downs gebildet wurden, wären so irrelevant. Mögliche Erklärungen für diese Hypothese könnten schnellere Intermediats-Bildungsraten oder die verlängerte Zeit, bis zum Einsetzen des Light-Offs, sein.

Um diese beiden Annahmen auf ihren jeweiligen Wahrheitsgehalt zu überprüfen, wurden die ersten beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen des Standard-Experimentes (siehe Abbildung 16) mit einer erhöhten Raumgeschwindigkeit während des ersten Zyklus (90000 h^{-1}) und der Standard Raumgeschwindigkeit während des zweiten Zyklus (30000 h^{-1}) ($\text{SV}_{\text{hoch}}\text{-SV}_{\text{niedrig}}$) wiederholt. Zusätzlich wurde dieses „Kreuz-Experiment“ in umgekehrter Reihenfolge ($\text{SV}_{\text{niedrig}}\text{-SV}_{\text{hoch}}$) durchgeführt.

Die Ergebnisse für die $\text{SV}_{\text{niedrig}}$ -Experimente sind in Abbildung 18 A) dargestellt. Hierbei werden die CO-Light-Off-Kurven bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten nach verschiedenen Vorbehandlungen verglichen: Nach einer Aktivierung (1. LO, $\text{SV}_{\text{niedrig}}\text{-SV}_{\text{niedrig}}$), nach einer Deaktivierung (2. LO $\text{SV}_{\text{niedrig}}\text{-SV}_{\text{niedrig}}$) und nach einem Light-Off/Light-Down-Zyklus bei einer erhöhten Raumgeschwindigkeit (2. LO, $\text{SV}_{\text{hoch}}\text{-SV}_{\text{niedrig}}$). Die Light-Off-Kurve, die nach dem Abkühlen bei einer erhöhten Raumgeschwindigkeit aufgezeichnet wurde, liegt zwischen der ersten und zweiten Light-Off-Kurve des $\text{SV}_{\text{niedrig}}\text{-SV}_{\text{niedrig}}$ Experiments. Offensichtlich werden während des Light-Downs bei der erhöhten Raumgeschwindigkeit HC-Intermediate gebildet, deren Anzahl jedoch niedriger ist als die, die während des Light-Downs bei der niedrigen Raumgeschwindigkeit gebildet werden.

Die Light-Off-Kurven, die während der hohen Raumgeschwindigkeit aufgezeichnet wurden, sind in Abbildung 18 B) dargestellt. Hierbei werden ebenfalls drei Kurven verglichen, die nach unterschiedlichen Vorbehandlungen aufgezeichnet wurden (aktiviert, deaktiviert nach $\text{SV}_{\text{niedrig}}$ und deaktiviert nach SV_{hoch}). Die Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen, basierend auf den Ergebnissen aus Abbildung 18 A), überein. Die höchste Aktivität des Katalysators wird nach der oxidativen Vorbehandlung beobachtet, die niedrigste nach dem Light-Down des $\text{SV}_{\text{niedrig}}$ -Experimentes. Die Aktivität des Katalysators nach dem Light-Down des SV_{hoch} -Experimentes

liegt zwischen den beiden Extrema. Im Gegensatz zu den SV_{niedrig} -Experimenten nähern sich die Light-Off-Kurven der SV_{hoch} -Experimente bei höheren Umsätzen einander an. So verlaufen diese nach Erreichen von 50 % CO-Umsatz nahezu deckungsgleich und sind damit ab diesem Zeitpunkt von der Vorbehandlung des Katalysators unabhängig. Dieses Ergebnis untermauert die zweite der beiden oben getroffenen Annahmen.

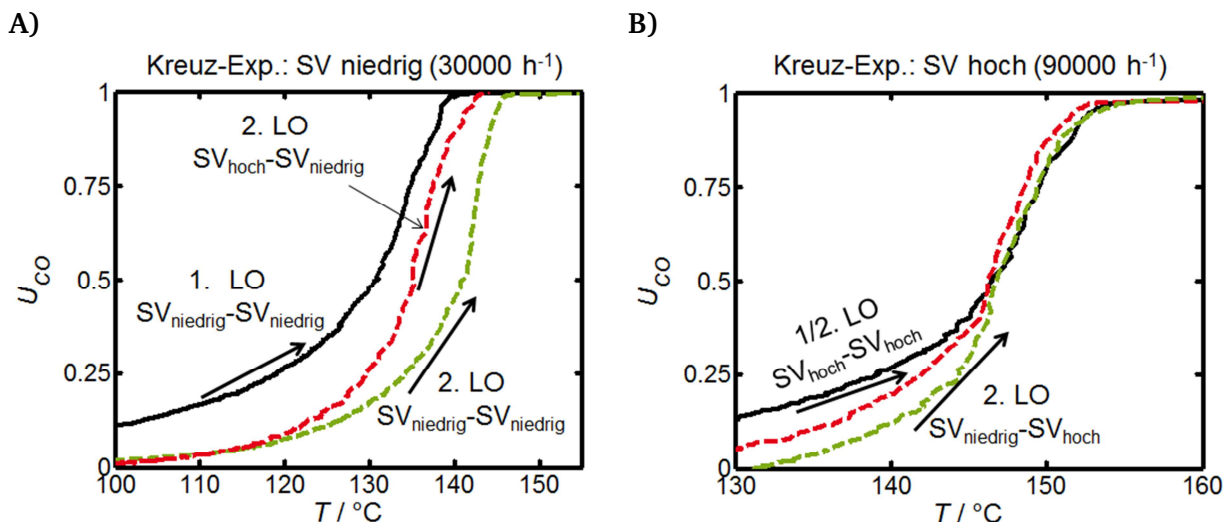


Abbildung 18: Der Effekt verschiedener Vorbehandlungen auf die CO-Light-Off-Kurven bei einer SV von 30000 h^{-1} und bei 90000 h^{-1} . A) repräsentiert die CO-Light-Off-Kurven bei der niedrigeren Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung (schwarz, 1. LO, $SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{niedrig}}$), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, $SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{niedrig}}$) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{niedrig}}$). B) repräsentiert die Light-Off- Kurven bei einer hohen Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung (schwarz, 1. LO, $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{hoch}}$), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, $SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{hoch}}$) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{hoch}}$).

Unterschiedlich starke Verschiebungen der Light-Off-Kurven hin zu höheren Temperaturen lassen auf unterschiedliche viele abgelagerte HC-Intermediate auf der Katalysatoroberfläche schließen.

Reaktions-Bedingungen: SV $30\ 000 \text{ h}^{-1}/90\ 000 \text{ h}^{-1}$, 250 ppm CO, 100 ppm C_3H_6 , 50 ppm NO, 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400°C , 5 min).

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Einfluss der Heizrampe

In diesem Kapitel soll der Einfluss verschiedener Heizrampen auf die CO- und C_3H_6 -Light-Off-Temperaturen untersucht werden. Ein fundiertes Wissen über die Auswirkungen der Heizrampe auf den Schadgasumsatz ist wichtig, da solche Experimente zur Bestimmung der Katalysatorleistung herangezogen werden.

Für die Untersuchung wurden drei Experimente durchgeführt. Jedes Experiment bestand aus einer oxidativen Vorbehandlung, der ein Light-Off-Experiment folgte. Der Light-Off wurde einmal mit einer Heizrampe von 10 K/min (Standard), einmal mit 1 K/min und einmal mit 0.1 K/min durchgeführt. Die entsprechenden Umsatzkurven können Abbildung 19 A) für CO und Abbildung 19 B) für C₃H₆ entnommen werden.

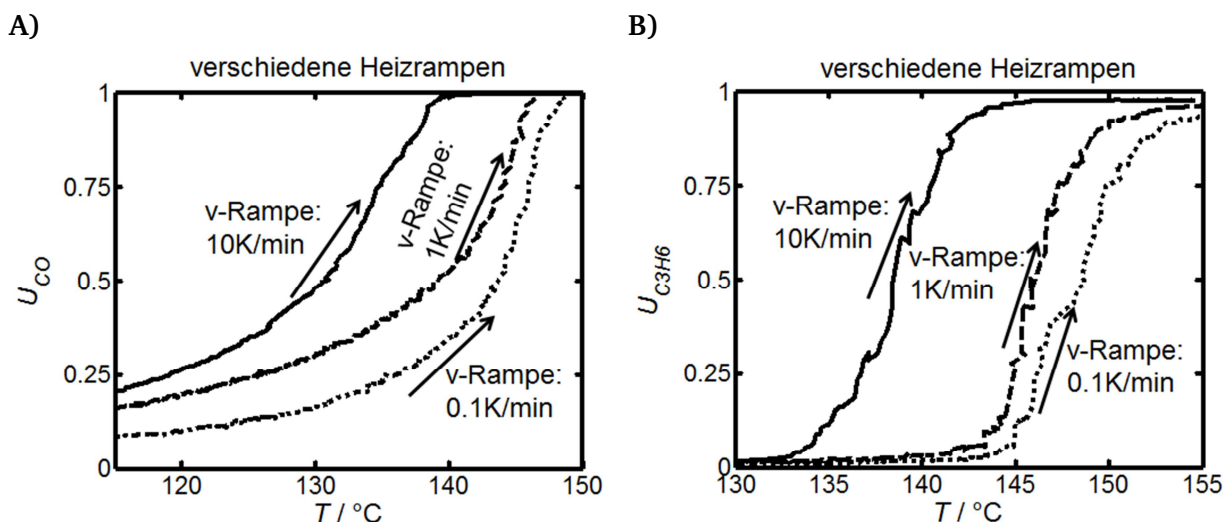


Abbildung 19: Vergleich dreier CO- A) und C₃H₆- B) Light-Off-Kurven, die bei einer Heizrampe von 0,1, 1, und 10 K/min aufgezeichnet wurden. Diese Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss der Heizrampe auf die Light-Off-Kurven zu untersuchen. Eine verstärkte Verschiebung der Light-Off-Kurven hin zu höheren Temperaturen, lässt auf eine erhöhte Anzahl an abgelagerten HC-Intermediaten auf der Katalysatoroberfläche schließen.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, vorangehende Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Während ca. 132 °C ausreichen, um einen CO-Umsatz von 50 % bei einer Heizrampe von 10 K/min zu erzielen, werden 139 °C bzw. 143 °C bei Heizrampen von 1 K/min bzw. bei 0,1 K/min benötigt. Die C₃H₆ Light-Off-Kurven verschieben sich zu 7 und 9 °C höheren Temperaturen mit Verlangsamen der Heizrampe (bezogen auf U_{50%}).

Diese Beobachtungen verhalten sich klar entgegengesetzt dem Trend, den man auf Grund von thermischer Trägheit erwarten würde; sagt dieser doch eine Verschiebung der Light-Off-Kurve zu niedrigeren Katalysator-Einlass-Temperaturen mit Verlangsamen der Heiz-Rate voraus^[Raj2016,Hau2009].

Die entgegengesetzte Verschiebung der Light-Off-Kurven ist noch nicht in der Literatur beschrieben worden und kann durch die Akkumulation von HC-Intermediaten auf der

Katalysatoroberfläche erklärt werden. Auf Grund der oxidativen Vorbehandlung sollte die Oberfläche des Katalysators zu Beginn jedes Light-Off-Experimentes frei von HC-Intermediaten sein. Mit Aufheizen des Katalysators im Reaktionsgas setzt der C_3H_6 -Umsatz ein, wobei Intermediate entstehen. Bei langsamen Heizrampen steht hierbei für die Intermediat-Bildung mehr Zeit zur Verfügung, was in einer erhöhten Anzahl der HC-Rückstände auf der Katalysatoroberfläche und damit einen erhöhten Grad der Katalysator-Deaktivierung resultiert. Durch diese verstärkte Deaktivierung verschieben sich die Light-Off-Kurven hin zu höheren Temperaturen.

Transiente Deaktivierung bei konstanter Temperatur

In diesem Kapitel werden zwei Experimente dargestellt, die es erlauben, die transiente Deaktivierung des Katalysators bei konstanter Temperatur über die Zeit nachzuverfolgen. Das erste Experiment läuft ähnlich zu dem Standard-Experiment ab. Nach einer oxidativen Vorbehandlung folgt ein Aufheizen im Schadgas. Jedoch wird das Aufheizen bereits bei 138 °C gestoppt; eine Temperatur bei der bereits ein gewisses Maß an C_3H_6 -Umsatz stattfindet (ca. 25 %). Diese Temperatur wird für 2500 s gehalten bevor der Katalysator im Schadgas abgekühlt und ein regulärer Light-Off/Light-Down-Zyklus gefahren wird.

In Abbildung 20 sind der CO- sowie der C_3H_6 -Umsatz während des beschriebenen Prozesses dargestellt. Sobald die Temperaturrampe bei 138 °C stoppt, gehen beide Schadgasumsätze merklich zurück und erreichen nach ca. 2300 s einen stationären Zustand. Der Rückgang in den Umsätzen kann dem Fortschreiten der Deaktivierung zugesprochen werden, so dass das Experiment eine Idee über die Zeitskala des Deaktivierungsprozesses bereitstellt.

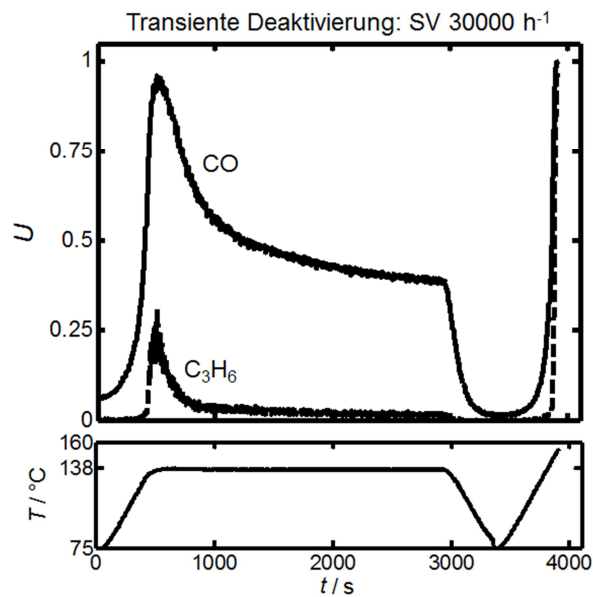


Abbildung 20: Deaktivierungsexperiment bei einer konstanten Temperatur, um die Dynamik des Effektes zu zeigen und um den unter den gegebenen Reaktionsbedingungen höchsten Grad der Deaktivierung zu erhalten. Das Katalysatoreinlass-Temperaturprofil sowie die CO- und C₃H₆-Umsätze während der 2500 s langen Deaktivierungsperiode bei einer Temperatur von 138 °C, gefolgt von einem Light-Down und einem regulären Light-Off sind der Abbildung zu entnehmen.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

In Abbildung 21 A) ist die CO-Umsatzkurve während des Hochheizens nach der 2500 s langen Deaktivierungsphase und dem Light-Down aus Abbildung 20 dargestellt. Als Referenz sind die ersten beiden Light-Off-Kurven des Standard-Experiments aus Abbildung 16 hinzugefügt worden. Offensichtlich führt die 2500 s lange Haltezeit bei 138 °C zu einer stärkeren Deaktivierung als die, die während eines standardisierten Light-Off/Light-Down-Zyklus erreicht wird.

Das Experiment aus Abbildung 20 wurde mit verschiedenen Temperaturplateaus zwischen 130 und 142 °C wiederholt. Die nachfolgenden Light-Off-Kurven waren in allen Fällen deckungsgleich (siehe Abbildung 8Z Anhang). Eine Haltezeit von 2500 s bei 100 °C führte hingegen zu einer unvollständigen Deaktivierung. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass bei niedrigen Temperaturen, bei denen so gut wie kein C₃H₆-Umsatz stattfindet, auch kaum Intermediate entstehen. Bei noch tieferen Temperaturen kann man von einem konstanten unveränderlichen Zustand der HC-Intermediate auf der Katalysatoroberfläche ausgehen, solange sich die Reaktionsbedingungen nicht verändern.

Das Experiment aus Abbildung 20 wurde ebenfalls bei einer erhöhten Raumgeschwindigkeit von 90000 h^{-1} mit einem Temperaturplateau von 148°C durchgeführt (siehe Anhang Abbildung 9Z). Interessanter Weise führte auch hier das Halten der konstanten Temperatur nahe dem C_3H_6 -Light-Off zu einer vollständigeren Deaktivierung als der übliche Light-Off-Light/Down-Zyklus. Dieses Phänomen war unerwartet, da in dem Abschnitt „Kreuz-Experimente“ gezeigt wurde, dass oberhalb von 50 % CO-Umsatz die Light-Off-Kurven insensitiv auf die Vorbehandlung des Katalysators reagierten. Offensichtlich ist diese Hypothese nur bei niedrigen Deaktivierungsleveln richtig.

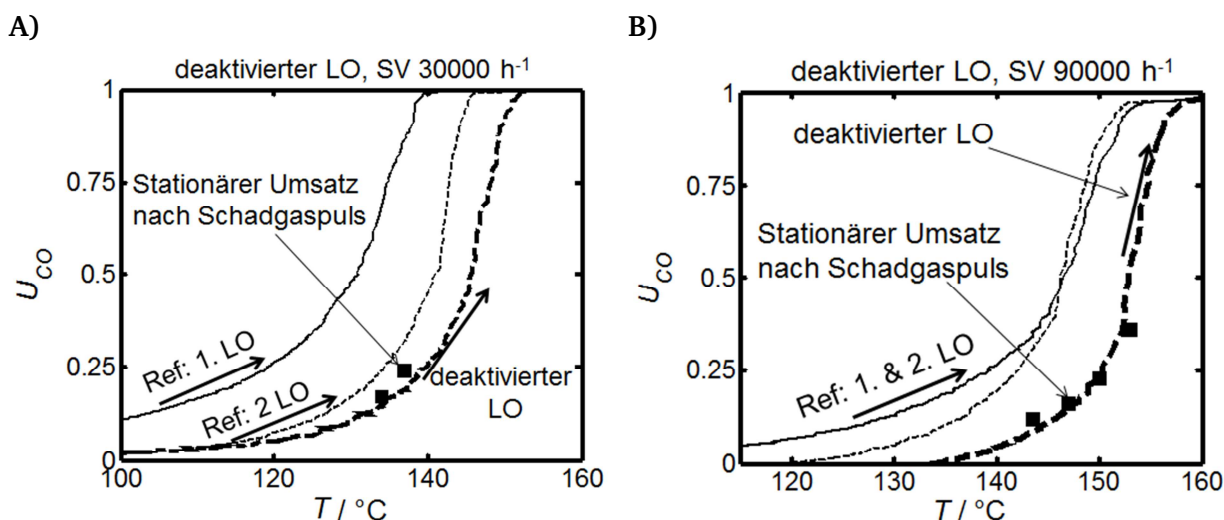


Abbildung 21: Vergleich der CO-Light-Off-Kurven nach dem Deaktivierungsexperiment aus Abbildung 20, mit den stationären Umsätzen nach den Deaktivierungspulsen aus Abbildung 22 und den Light-Off-Kurven des Standard-Experiments (siehe Abbildung 16) für A) eine Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} und B) einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h^{-1} .

Reaktions-Bedingungen: $\text{SV } 30\,000 \text{ h}^{-1}/90\,000 \text{ h}^{-1}$, 250 ppm CO, 100 ppm C_3H_6 , 50 ppm NO, 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400°C , 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Um die dynamische Deaktivierung über einen weiteren Temperaturbereich zu studieren, wurde ein weiteres transientes Experiment durchgeführt (siehe Abbildung 22). In diesem Experiment wurde der Katalysator unter einem oxidativen schadgasfreien Feed auf eine Zieltemperatur hochgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Standard-Reaktionsgasmischung für 2500 s auf den Katalysator gegeben und die Deaktivierung anhand des Rückgangs im CO- und C_3H_6 -Umsatz beobachtet. Daran anschließend wurde der Katalysator in dem schadgasfreien oxidativen Feedstrom regeneriert und auf eine neue Temperatur ca. 3°C über der Vorherigen hochgeheizt, bevor die Standard-

Zusammenfassung der experimentellen Deaktivierungs-Phänomene

Der HC-induzierte Deaktivierungseffekt wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation experimentell im Detail untersucht. Alle beobachteten Phänomene können qualitativ durch die reversible Blockade der Katalysatoraktivzentren durch HC-Intermediate erklärt werden, wenn die in Tabelle 14 aufgelisteten Annahmen getroffen werden. Alle Annahmen in der Tabelle sind mit experimentellen Hinweisen untermauert.

Tabelle 14: Annahmen über den HC-induzierten Deaktivierungseffekt und deren experimentelle Grundlage.

Annahme	Experimentelle Hinweise
Die reversible Deaktivierung ist auf partielle Oxidationsprodukte des C_3H_6 zurückzuführen, welche die Aktivzentren des Katalysators blockieren.	DRIFTS-Messungen von Abedi et al. ^[Abe2012] sowie die Ergebnisse aus Tabelle 10 (keine Deaktivierung während der aufeinander folgenden Light-Off/Light-Down-Experimente in Abwesenheit von C_3H_6).
Die Intermediate können während des Hochheizens und des Abkühlens im Schadgas gebildet werden.	Ergebnisse aus Abbildung 19 (langsamere Heizrampen verschieben die Light-Off-Kurve hin zu höheren Temperaturen) und Abbildung 20 (transiente Deaktivierung: beim Halten der Temperatur auf der C_3H_6 -Light-Off-Kurve wird ein Rückgang im CO- und C_3H_6 -Umsatz gemessen).
Bei niedrigen Temperaturen, bei denen kein C_3H_6 -Umsatz stattfindet, bleibt der Bedeckungsgrad der Aktivzentren durch die HC-Intermediate konstant. Er ist sozusagen „eingefroren“.	Anhang: Abbildung 8Z (bei niedrigen Temperaturen ca. 100 °C ist der Deaktivierungsprozess sehr langsam. Logischerweise findet bei Unterschreiten eines bestimmten Temperaturlevels kein C_3H_6 -Umsatz und folglich auch keine Deaktivierung mehr statt) und Tabelle 11 (da bei Temperaturen unterhalb von 130 °C keine Reaktivierung mehr in N_2 beobachtet wird, ist eine Entfernung der HC-Intermediate im konstanten Schadgasstrom ebenfalls nicht zu erwarten).
Bei Temperaturen oberhalb des C_3H_6 - Vollumsatzes werden die HC-Intermediate vollständig oxidiert und als CO_2 und H_2O von der Oberfläche entfernt.	Ergebnisse von Tabelle 12 (keine Unterschiede in den Light-Down Kurven nach unterschiedlichen Vorbehandlungen des Katalysators).

Die Katalysator-Reaktivierung kann nicht nur über eine Totaloxidation der HC-Intermediate, sondern auch über ihre Desorption erfolgen.	Ergebnisse von Tabelle 11 (eine Zwischen-konditionierung bei 140 °C in N ₂ führt zu einer vollständigen Wieder-herstellung der Katalysatoraktivität.)
Bei hohen Light-Off/Light-Down-Temperaturen findet die Totaloxidation des C ₃ H ₆ schneller statt als seine Partialoxidation. Folglich werden bei hohen Raumgeschwindigkeiten und Schadgaskonzentrationen weniger HC-Intermediate auf der Katalysatoroberfläche erwartet.	Ergebnisse von Tabelle 13 (ein Vergleich der Light-Off-Kurven aufeinanderfolgender Light-Off/Light-Down-Experimente bei höheren Raumgeschwindigkeiten und CO-Konzentrationen zeigt keine Unterschiede oberhalb von 50 % Umsatz) und Abbildung 18 (Kreuz-Experimente: Die Light-Off-Kurve bei höheren Raumgeschwindigkeiten ist insensitiv gegenüber dem vorangegangenen Light-Down-Experiment).

Simulation der HC-induzierten Deaktivierung

Um die Rolle der HC-Intermediate im Deaktivierungsprozess genauer zu beleuchten und zu diskutieren, wurde ein pseudo-global-kinetisches Modell auf den Annahmen aus Tabelle 14 aufgebaut. Die entsprechenden Reaktionen sind in Tabelle 15 aufgelistet. Es wird hierbei explizit darauf hingewiesen, dass von keiner allgemeinen Gültigkeit der Reaktionen bzw. des Mechanismus ausgegangen werden kann. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass alle mechanistischen Modelle, welche auf den Annahmen aus Tabelle 14 basieren, an die experimentellen Ergebnisse angepasst werden können. Trotzdem werden von dem Modell korrekte Voraussagen über die Bildung und den Abbrand der HC-Intermediate erwartet, die zur Illustration des Effektes genutzt werden können. Generell sollte das Modell eher als Hilfswerkzeug zur Interpretation und Diskussion der Ergebnisse, als ein Spiegel der physikalisch/chemischen Realität angesehen werden.

Tabelle 15: Reaktionen im pseudo-mechanistischem Modell.

Beschreibung	Reaktion
CO-Oxidation am Aktivzentrum 1:	$CO + 0.5 O_2 + A_1^* \rightarrow CO_2 + A_1^*$
HC-Oxidation am Aktivzentrum 1:	$C_3H_6 + 4.5 O_2 + A_1^* \rightarrow CO_2 + 3 H_2O + A_1^*$
CO-Oxidation am Aktivzentrum 2:	$CO + 0.5 O_2 + A_2^* \rightarrow CO_2 + A_2^*$
HC-Oxidation am Aktivzentrum 2:	$C_3H_6 + 4.5 O_2 + A_2^* \rightarrow CO_2 + 3 H_2O + A_2^*$
Deaktivierung des Aktivzentrums 2:	$C_3H_6 + 1 O_2 + A_2^* \rightarrow A_2^*-C_3H_6O_2$
Reaktivierung des Aktivzentrums 2 durch Reaktion:	$A_2^*-C_3H_6O_2 + 3.5 O_2 \rightarrow A_2^* + 3 CO_2 + 3 H_2O$
Reaktivierung des Aktivzentrums 2 durch Desorption:	$A_2^*-C_3H_6O_2 \rightarrow A_2^* + C_3H_6O_2$

Eine detaillierte Beschreibung des Modells ist im Abschnitt „Methoden/Modellierung gegeben“. Es beinhaltet 14 kinetische Parameter, die genauso wie die Anzahl an Aktivzentren A_1^* und A_2^* durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse der Abbildungen 15, 17, 18 und 19 (Standard-Experiment, Light-Off mit verschiedenen Heizrampen, Kreuz-Experimente und Transiente Deaktivierung) bestimmt wurden. Die Parameterschätzung wurde mittels des nichtlinearen kleinsten Quadrate-Solvers „LSQNONLIN“ in MATLAB durchgeführt. Die Inhibierungsterme wurden zu denen aus Abschnitt „Ergebnisse und Diskussion/Simulation von PKW-Fahrzyklen“ nicht weiter verändert.

Simulation des Standard-Experimentes

In einem ersten Schritt soll das Modell genutzt werden, um den Deaktivierungsprozess während des Standard-Experimentes zu illustrieren. Hierzu sind in Abbildung 23 A) die angewendete Temperaturrampe, der simulierte Anteil durch HC-Intermediate blockierter Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die experimentellen und simulierten CO und C_3H_6 Umsätze dargestellt. Die drei experimentellen und simulierten Light-Off-Kurven sind in Abbildung 23 B) für CO und in C) für C_3H_6 hinterlegt.

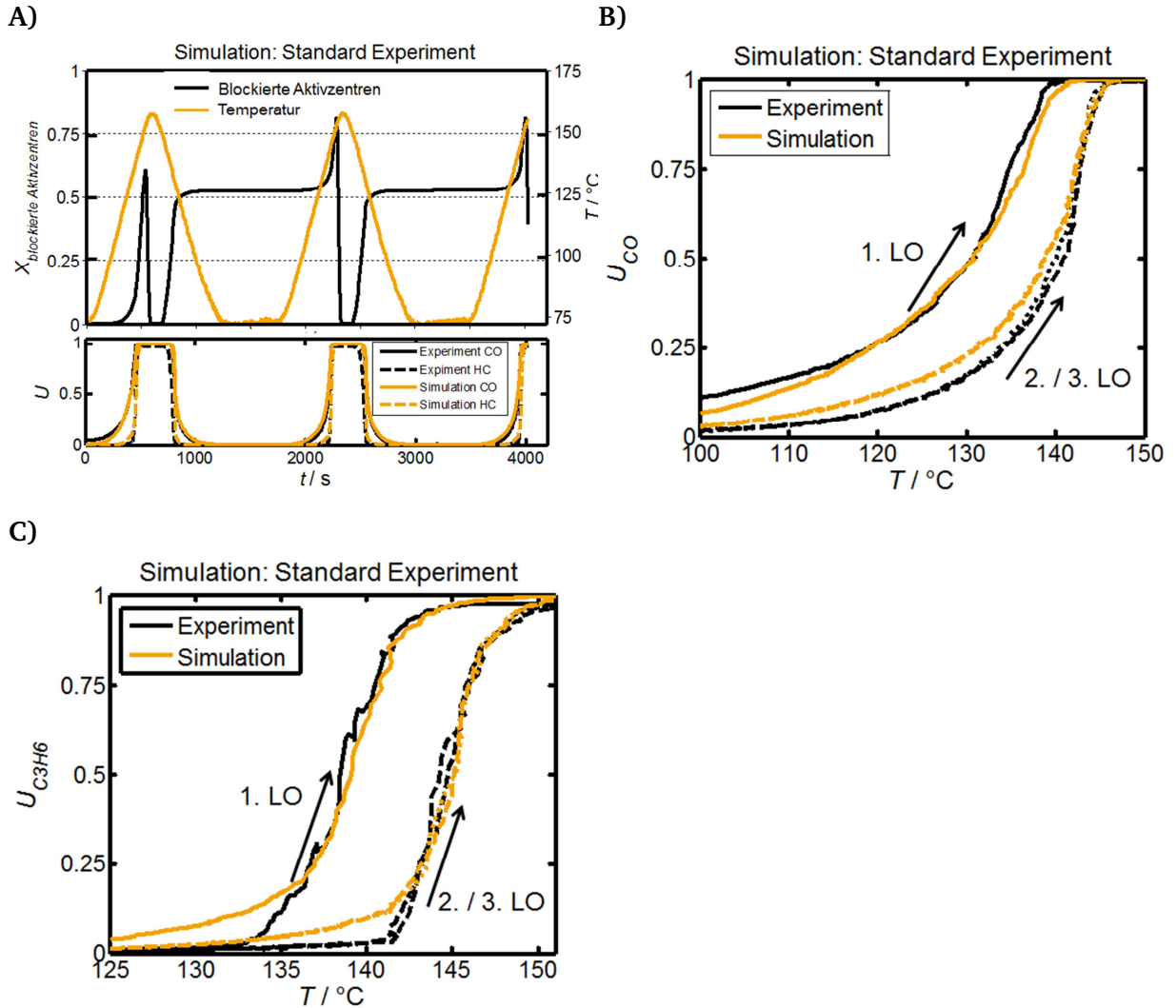


Abbildung 23: Simulation des Standard-Experiments aus Abbildung 16. Die Temperatur-Rampe für drei aufeinanderfolgende Light-Off/Light-Down-Zyklen sowie der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) ist in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Light-Off-Kurven kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden.

Die experimentellen Light-Off-Kurven können durch das Modell reproduziert werden (siehe B) und C)). Folglich kann das Modell den phänomenologischen Deaktivierungseffekt abbilden. Es sagt mit steigender Reaktoreinlasstemperatur und einsetzendem C_3H_6 -Umsatz während des Light-Offs eine Blockade der Aktivzentren A_2^* voraus. Mit Erreichen des C_3H_6 -Vollumsatzes werden alle HC-Intermediate von der Katalysatoroberfläche entfernt. Während des Light-Downs setzt die Bildung der Intermediate erneut ein, wodurch ca. eine 50 % Bedeckung der Aktivzentren A_2^* erreicht wird. So ist der Katalysator bereits zu Beginn des zweiten Light-Offs deutlich deaktiviert, was in einer Verschiebung der CO- und C_3H_6 -

Umsatzkurve hin zu höheren Temperaturen resultiert. Während nachfolgender Light-Off/Light-Down-Zyklen wiederholt sich dieses Verhalten.

Die vom Modell vorhergesagten Blockaden der Aktivzentren A_2^* stimmen mit den, auf Basis der Experimente getroffenen Erwartungen überein. Diese können für das Standard-Experiment wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die Konzentration an adsorbierten HC-Intermediaten ist nach dem Erreichen des C_3H_6 -Vollumsatzes vernachlässigbar.
2. HC-Intermediate können während des Light-Offs und während des Light-Downs gebildet werden.
3. Die HC-Intermediate, die während des Light-Downs gebildet werden, sind für die sichtbare Katalysator-Deaktivierung (Verschiebung der Light-Off Kurven) verantwortlich, da diese den Unterschied in dem Katalysatorausgangszustand zu Beginn der Light-Off-Experimente ausmachen.
4. In niedrigen Temperaturbereichen, in denen kein C_3H_6 -Umsatz stattfindet, ist der Bedeckungsgrad an HC-Intermediaten konstant.

Durch eine Untersuchung, der vom Modell vorausgesagten axialen HC-Intermediates-Konzentrationsprofile, kann ein tieferer Einblick in das Reaktionsverhalten erlangt werden. An dieser Stelle sollte man sich jedoch wieder darüber im Klaren sein, dass das Modell auf logischen Annahmen des Reaktionsverhaltens sowie auf einer Anpassung kinetischer Parameter an die experimentellen Daten basiert. Eine Überinterpretation der Modellvorhersagen sollte vermieden werden.

Die axialen Profile der C_3H_6 -Konzentration in der Gasphase sowie die axialen Profile der durch HC-Intermediate blockierten Aktivzentren A_2^* während des ersten und der nachfolgenden Light-Offs sowie während der Light-Downs können Abbildung 24 A-C) entnommen werden.

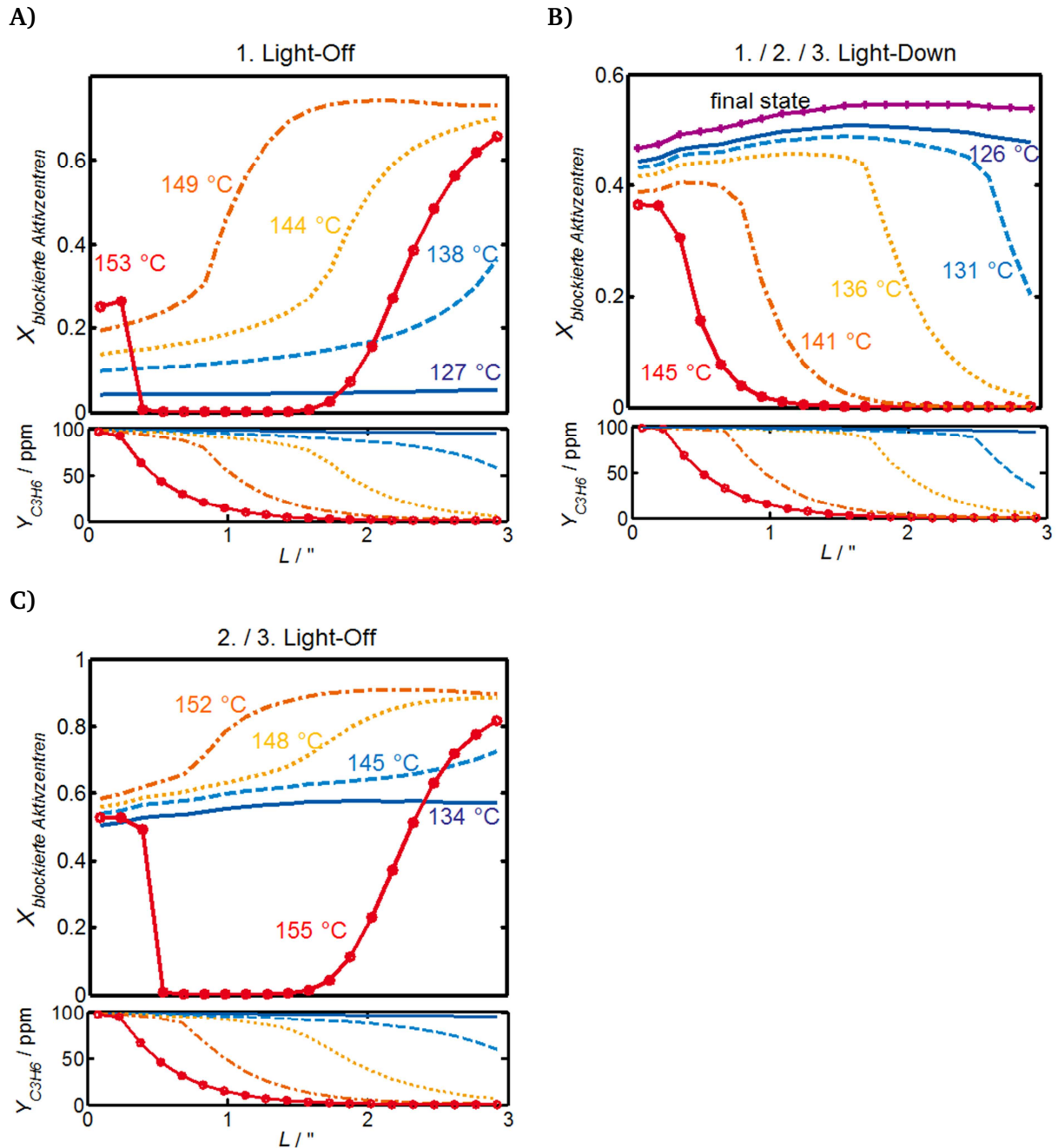


Abbildung 24: Simulierte axiale Profile für den Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* und die Konzentration von C_3H_6 in der Gasphase während verschiedener Stadien des ersten Light-Offs (A), des ersten, zweiten und dritten Light-Downs (B), sowie des zweiten und dritten Light-Offs (C) für das Standard-Experiment (siehe Abbildung 16).

Zu Beginn des ersten Light-Off-Experimentes ist die Katalysatoroberfläche frei von HC-Intermediaten. Mit steigender Temperatur des Gasstroms heizt sich der Katalysator auf, der C_3H_6 -Umsatz setzt ein und die HC-Intermediate bilden ein axiales Profil aus. Solange kein C_3H_6 -Vollumsatz erreicht wird, ist über die gesamte Kanallänge C_3H_6 in der Gasphase

vorhanden. Die Anzahl an blockierten Aktivzentren A_2^* steigt kontinuierlich an und bildet am Kanalauslass ein Maximum. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Reaktionsfront in Richtung des Katalysatoreinlasses, sodass die Katalysatorauslassregion nach Erreichen des HC-Vollumsatzes frei von Schadgasen ist. In dieser Region beginnt nun die Intermediat-Konzentration wieder zu fallen. Bei ausreichend hohen Temperaturen liegt in einem Großteil des Katalysators eine schadgasfreie Gasphase vor, wodurch der Katalysatorbedeckungsgrad an Intermediaten vernachlässigbar klein wird. In der Simulation wird bei 153 °C (Abbildung 24) ein starker Rückgang der HC-Intermediate in der Mitte eines Katalysators prognostiziert, was durch einen Anstieg der Katalysortemperatur durch die exothermen Reaktionen erklärt werden kann.

Zu Beginn des Light-Downs ist der Katalysator, wie zu Beginn des ersten Light-Offs, frei von HC-Intermediaten. Mit fallender Temperatur des Gasstroms nimmt die Katalysator-Temperatur vom Einlass zum Auslass hin ab. Mit der fallenden Temperaturfront lagern sich Intermediate vom Katalysator-Einlass zum Auslass hin ab. Sobald die C_3H_6 -Oxidation erlischt, bleibt das axiale Profil an HC-Intermediaten über den Katalysator kanal konstant und bildet den Katalysator-Ausgangszustand für den zweiten Light-Off.

Kreuz-Experimente

Die Kreuz-Experimente wurden mit zwei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten während zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen durchgeführt (siehe Abbildung 18). So wurde einmal ein Light-Off/Light-Down-Experiment mit einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} durchgeführt, dem ein Light-Off/Light-Down-Zyklus bei einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h^{-1} folgte ($SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{hoch}}$). Ein weiteres Experiment wurde in umgekehrter Reihenfolge ($SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{niedrig}}$) durchgeführt. Die experimentellen Daten zeigten eine stärkere Verschiebung der zweiten Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes ($SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{niedrig}}$) im Vergleich zu der des $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{niedrig}}$ -Experimentes.

In Abbildung 25 sind die simulierten mit den experimentellen Werten der Kreuz-Experimente verglichen. Die angewendete Temperaturrampe, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die CO und C_3H_6 -Umsätze sind für das $SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{niedrig}}$ Experiment in A) gegen die Zeit aufgetragen. Eine entsprechende Abbildung für das $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{niedrig}}$ -Experiment ist in B) dargestellt.

Die experimentellen CO-Light-Off-Kurven des $SV_{niedrig}$ - $SV_{niedrig}$ -Experimentes sowie die zweite Light-Off-Kurve des SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ -Experimentes sind in C) dargestellt. Die simulierte zweite Light-Off-Kurve des SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ -Experimentes ist ebenfalls eingezeichnet.

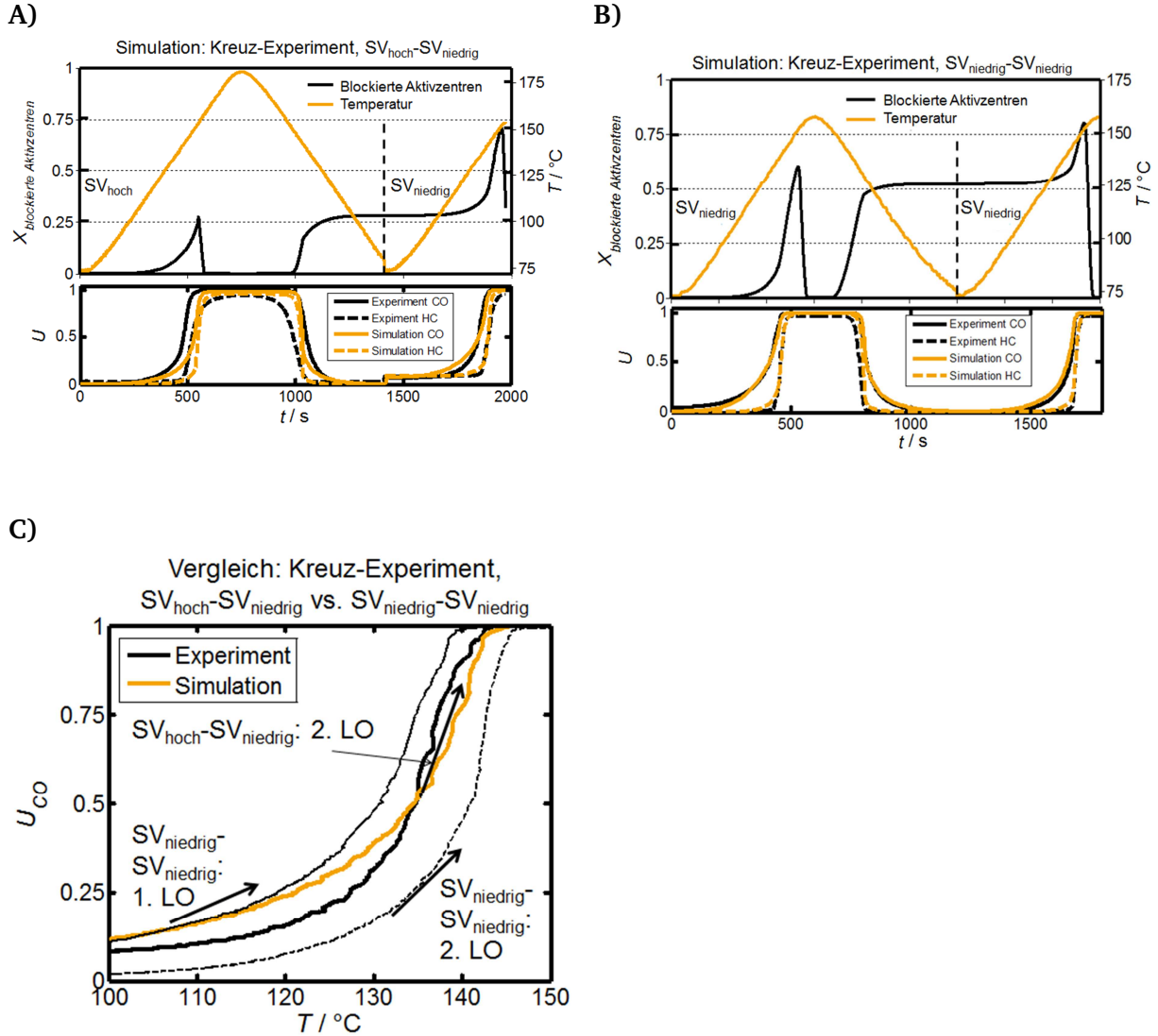


Abbildung 25: Simulation der Kreuzexperimente $SV_{niedrig}$ - $SV_{niedrig}$ und SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ ($90000\ h^{-1}$ - $30000\ h^{-1}$). Die Temperaturrampen, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die Schadgasumsätze von CO und C_3H_6 sind in A) für das $SV_{niedrig}$ - $SV_{niedrig}$ -Experiment gegen die Zeit aufgetragen. Eine entsprechende Auftragung für das SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ -Experiment ist in B) dargestellt. Eine Gegenüberstellung der ersten und zweiten CO-Light-Off-Kurve des $SV_{niedrig}$ - $SV_{niedrig}$ -Experimentes, sowie der zweiten Light-Off-Kurve des SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ -Experimentes ist in C) gegeben. Das Simulationsergebnis für die zweite Light-Off-Kurve des SV_{hoch} - $SV_{niedrig}$ -Experimentes ist ebenfalls eingezeichnet.

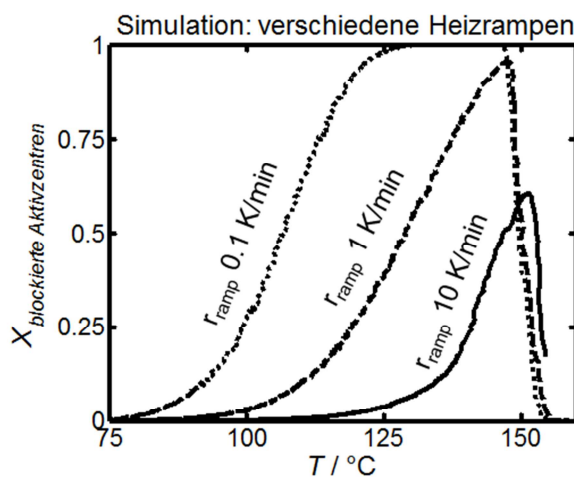
Während dem Light-Off/Light-Down-Zyklus bei der niedrigeren Raumgeschwindigkeit wird die Bildung von mehr HC-Intermediaten als während dem entsprechenden Zyklus bei der

hohen Raumgeschwindigkeit vom Modell suggeriert (vergleiche Abbildung 25 A) und B)). So beträgt die simulierte durchschnittliche Blockade der Aktivzentren A_2^* nach dem Light-Down bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} ca. 50 %, während sie nach dem Light-Down bei einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h^{-1} lediglich 27 % beträgt. Folglich ist der Katalysator zu Beginn des zweiten Light-Off-Experiments im Fall der $SV_{\text{hoch}}-SV_{\text{niedrig}}$ Abfolge zu einem geringeren Maß deaktiviert als während der $SV_{\text{niedrig}}-SV_{\text{niedrig}}$ -Abfolge, was sich durch eine geringere Verschiebung der zweiten Light-Off-Kurve hin zu höheren Temperaturen bemerkbar macht. Die simulierten Ergebnisse entsprechen den Erwartungen auf Grundlage der Experimente.

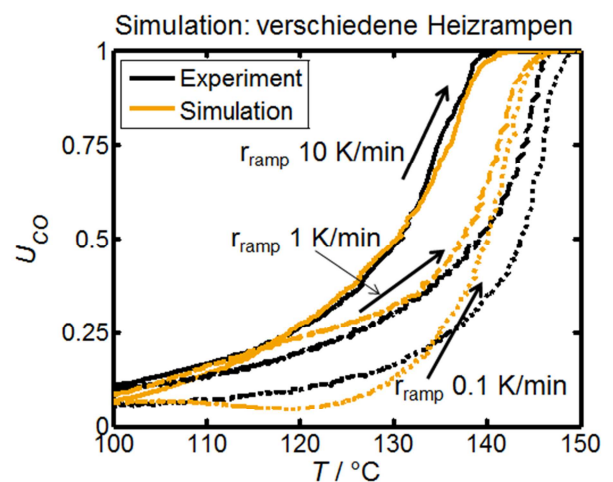
Simulation verschiedener Rampengeschwindigkeiten

In einem nächsten Schritt sollen die Light-Off-Experimente mit verschiedenen Heizrampengeschwindigkeiten (Abbildung 19) unter Zuhilfenahme der Simulation betrachtet werden. Der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) ist in Abbildung 26 A) dargestellt. Die simulierten und experimentellen Light-Off Kurven von CO bzw. C_3H_6 werden in B) und C) miteinander verglichen.

A)



B)



C)

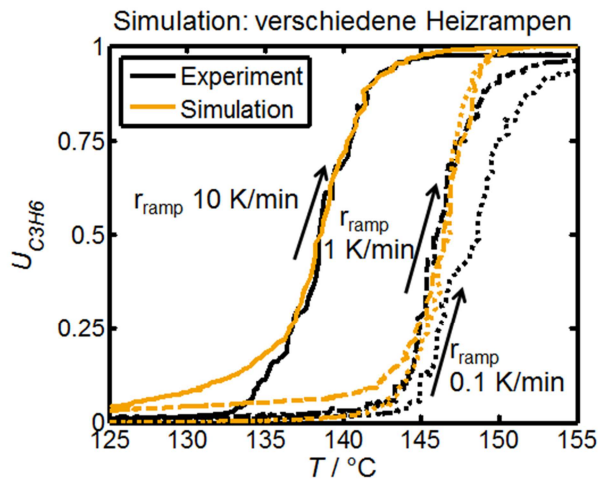


Abbildung 26: Simulation der Light-Off-Experimente mit unterschiedlichen Heizrampen. Die simulierten Anteile an blockierten Aktivzentren A_2^* (durchschnittlicher Wert über einen Kanal) ist in A) für drei Light-Off-Experimente mit den Heizrampen 10 K/min, 1 K/min und 0,1 K/min dargestellt. Von den Rampengeschwindigkeiten abgesehen, herrschten Standard-Bedingungen (Vergleich Abbildung 16). Eine Gegenüberstellung der experimentellen und simulierten Light-Off-Kurven ist in B) für CO und in C) für C_3H_6 dargestellt.

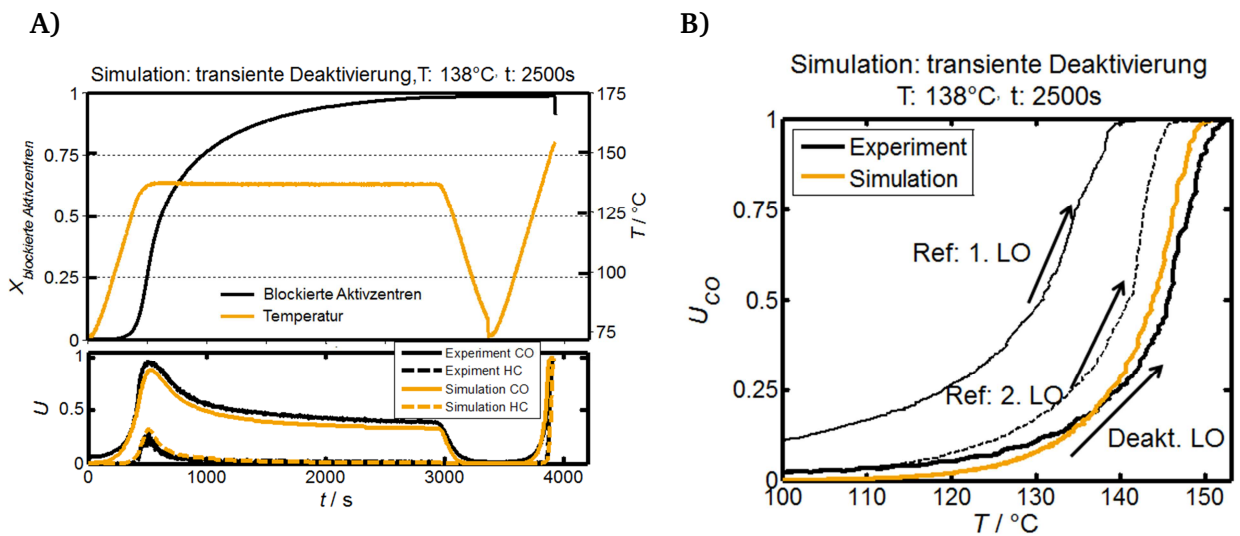
Die Simulation weicht bei langsamen Heizrampen stärker von dem Experiment ab als bei schnellen. Jedoch ist der simulierte Trend der Light-Off-Verschiebung zu höheren Temperaturen mit sinkender Heizrampe korrekt. Wie bereits erwähnt, verhält sich die Verschiebung entgegengesetzt dem Trend, den man auf Grund von thermischen Effekten erwarten würde. Folglich muss der Anstieg der Light-Off-Temperatur mit den, während des Hochheizens gebildeten, HC-Intermediaten in Verbindung gebracht werden. Das Modell suggeriert, wie erwartet, die Ablagerung einer höheren HC-Intermediat-Anzahl beim Verlangsamen der Heizrampe. So verweist es während des Hochheizens mit einer Rampe von 0,1 K/min bereits bei 125 °C auf eine vollständige Blockade der Aktivzentren A_2^* , während nur ein Maximum von 60 % blockierten Aktivzentren während einer Heizrampe von 10 K/min bei ca. 150 °C (nahe dem C_3H_6 -Vollumsatz) prognostiziert wird. Diese erhöhte Blockade der Aktivzentren bei langsamen Heizrampen führt zu der Verschiebung der Light-Off-Kurve hin zu höheren Temperaturen.

Transiente Deaktivierung

Abschließend sollen die transienten Deaktivierungsexperimente nachsimuliert werden, um auch für diesen Fall eine Visualisierung des Deaktivierungseffektes zu erhalten. In einem ersten Schritt soll dazu das transiente Deaktivierungsexperiment aus Abbildung 20 betrachtet

werden. Hierbei wurde der Katalysator im Schadgas auf 138 °C hochgeheizt und bei dieser Temperatur für 2500 s deaktiviert. Die Deaktivierung machte sich während der Haltezeit durch einen Rückgang des CO und C₃H₆-Umsatzes bemerkbar. Nach einer Abkühlung des Katalysators unter Schadgas wurde ein reguläres Light-Off/Light-Down-Experiment durchgeführt, wobei die CO und C₃H₆-Light-Off-Kurven im Vergleich zu den Kurven des Standard-Experimentes (siehe Abbildung 16) zu höheren Temperaturen hin verschoben waren. In Abbildung 27 sind die simulierten Daten dieses Experimentes den gemessenen gegenübergestellt. In A) sind die angewendete Temperaturrampe, die simulierte Fraktion an blockierten Aktivzentren A₂* sowie die CO und C₃H₆-Umsätze gegen die Zeit aufgetragen. Ein Vergleich der simulierten mit den experimentellen Light-Off-Kurven des regulären Light-Off/Light-Down-Zyklus nach der Deaktivierungsphase ist in B) für CO und in C) für C₃H₆ dargestellt. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenz beigelegt.

Wie erwartet suggeriert das Modell einen Anstieg der HC-Intermediate während der Haltezeit bei 138 °C. Der damit einhergehende Rückgang des CO und C₃H₆-Umsatzes wird ebenso wie die nachfolgenden Light-Off-Kurven von dem Modell wiedergegeben.



C)

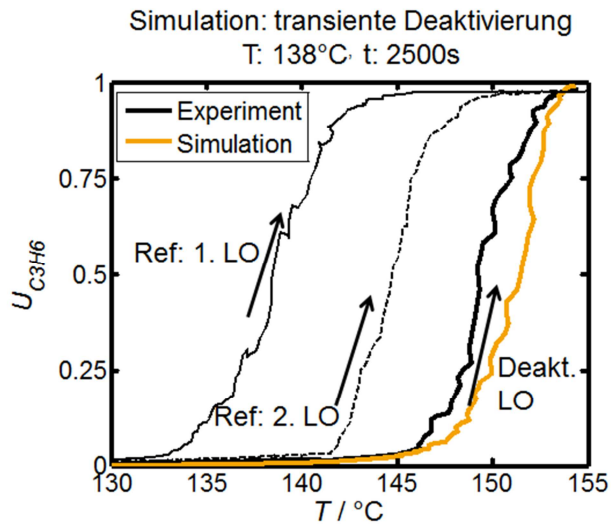


Abbildung 27: Simulation des transienten Deaktivierungsexperimentes bei 138 °C für 2500 s. Die Temperatur-Rampe für das Deaktivierungsexperiment, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die CO und C_3H_6 -Umsätze sind in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen der nach der Deaktivierungsphase gemessenen und simulierten Light-Off-Kurve kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenzwerte eingezeichnet.

Eine transiente Deaktivierung bei einer Temperatur von 100 °C weist gegenüber der Deaktivierung bei 138 °C deutliche Unterschiede auf. Bei 100 °C findet kaum C_3H_6 -Umsatz statt, wodurch ein viel langsames Fortschreiten der Deaktivierung erwartet werden kann. Diese Annahme wurde dadurch bestärkt, dass die nach der Deaktivierungsphase aufgezeichneten CO und C_3H_6 -Light-Off-Kurven im Vergleich zum vorhergehenden Experiment (Deaktivierung bei 138 °C) weniger zu höheren Temperaturen hin verschoben waren.

In Abbildung 28 sind die simulierten Ergebnisse des transienten Deaktivierungsexperimentes bei 100 °C aufgezeigt. Hierbei ist die verwendete Temperaturrampe, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie der CO- und C_3H_6 -Umsatz gegen die Zeit aufgetragen. Ein Gegenüberstellung der simulierten und der experimentellen Light-Off-Kurven des regulären Light-Off/Light-Down-Zyklus nach der Deaktivierungsphase ist in B) für CO und in C) für C_3H_6 dargestellt. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenz beigelegt.

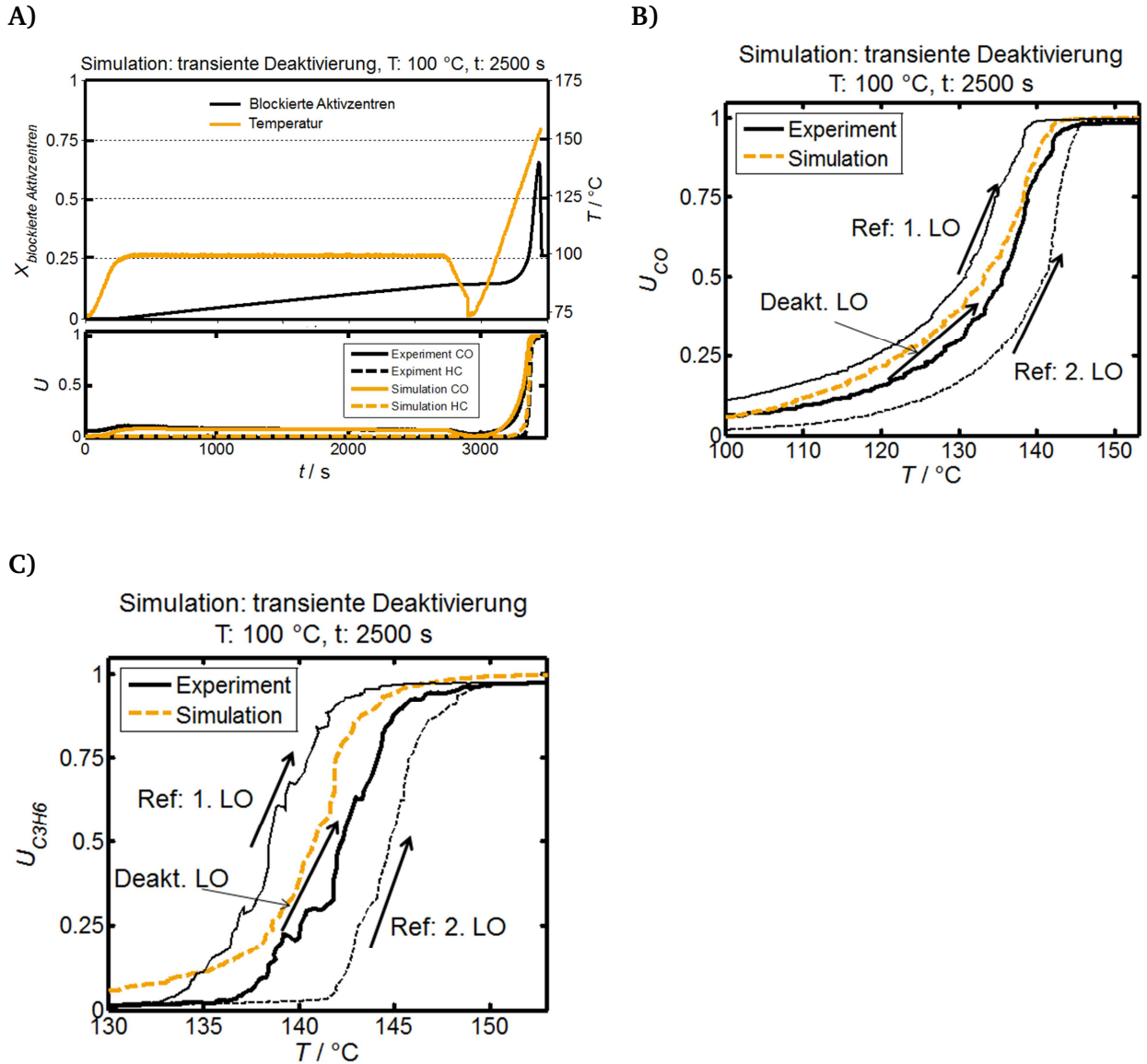


Abbildung 28: Simulation des transienten Deaktivierungsexperimentes bei 100 °C für 2500 s. Die Temperatur-Rampe für das Deaktivierungsexperiment, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die CO und C_3H_6 -Umsätze sind in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen der nach der Deaktivierungsphase gemessenen und simulierten Light-Off-Kurve kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenzwerte eingezeichnet.

4.2.2. Simulation von PKW-Fahrzyklen unter Berücksichtigung der Katalysator-Deaktivierung

In dem vorherigen Abschnitt (HC-induzierte Deaktivierungen) ist die mit der Bildung der HC-Intermediate einhergehende Katalysatordeaktivierung detailliert untersucht worden. Hierbei wurde demonstriert, dass der Katalysator bereits bei äußerst milden thermischen Bedingungen in der Abwesenheit von C_3H_6 wieder reaktiviert. Betrachtet man den Fahrzyklus, der im ersten Abschnitt des Ergebnisteils untersucht wurde (siehe Abbildung 9), so fällt die Unstetigkeit des HC-Zuflusses auf den Katalysator auf. Zu bestimmten Zeitpunkten wie bei 200 und 400 s geht die HC-Konzentration auf 3-10 ppm zurück. Da das Gasgemisch nur zu einem bestimmten Anteil aus C_3H_6 besteht, kann von annähernd reaktivierenden Bedingungen während des Fahrzyklus ausgegangen werden. Demnach wären die kinetischen Größen, die durch eine Parameterschätzung an die von Deaktivierungen beeinflussten Light-Off-Kurven erhalten wurden, nicht mit den kinetischen Größen, die zur Simulation eines Fahrzyklus nötig wären, kompatibel.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden die Messungen 1-5 aus Tabelle 8 nicht analog zu dem ursprünglich verwendeten Temperaturschema aus Abbildung 29 A), sondern dem aus Abbildung 29 B) durchgeführt. Die nach dem kontinuierlichen Verfahren (Abbildung 29 A) durchgeführten Messungen wurden bereits zur Parametrierung der kinetischen Parameter des PKW-Modells herangezogen (siehe Abschnitt „Simulation von PKW-Fahrzyklen“). Bei der neuen Messstrategie aus Abbildung 29 B) wurde nach einer Konditionierungsphase in einer oxidativen Umgebung bei 400 °C eine bestimmte Temperatur in dem besagten Konditionierungsgas eingestellt, bevor für 25 s ein Schadgaspuls einer definierten Zusammensetzung auf den Katalysator gegeben wurde. Anschließend wurde der Katalysator im reaktivierenden Konditionierungsgas auf eine neue Temperatur hochgeheizt, bevor der nächste Schadgaspuls eindosiert wurde. Messungen bei niedrigen Temperaturen (75 °C) ergaben, dass ca. 12 s nach Beginn des Eindosierens ein stationärer Zustand des Gasstroms für alle verwendeten Schadgaskomponenten erreicht wurde. Dieser Wert wurde als Umsatzmessgröße verwendet. Obwohl sich bereits innerhalb der ersten 12 s des Pulses erste HC-Intermediate gebildet haben könnten, sollten diese in einer viel geringeren Anzahl vorliegen als die, die während der kontinuierlichen Hochheizphase im Schadgas entstehen. So würden die gemessenen Umsätze während des Puls-Experimentes als logische Konsequenz einen höheren Aktivitätszustand des Katalysators repräsentieren als die Light-Off-Experimente.

In den Abbildung 29 C) und D) sind die Schadgasumsätze, die nach den beiden verschiedenen Messverfahren bestimmt wurden, mit einander verglichen. Als Beispiele wurden die Reaktionsbedingungen der Messungen 1 und 4 aus Tabelle 8 genutzt.

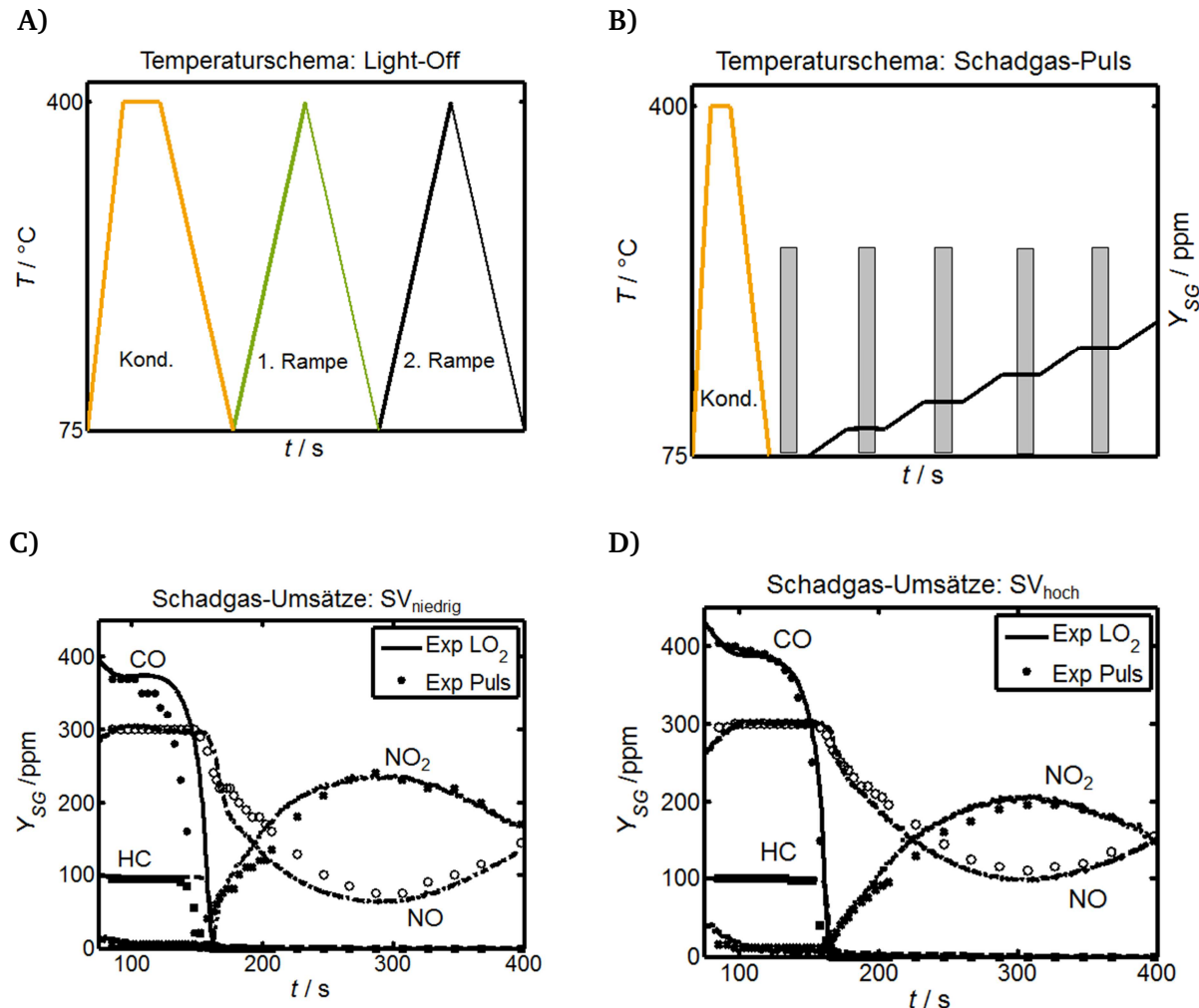


Abbildung 29: Demonstration des Einflusses des HC-indizierten-Deaktivierungseffektes auf die Bestimmung der kinetischen Modellparameter. Hierzu erfolgte ein Vergleich der experimentellen Schadgas-Umsätze während eines kontinuierlichen Hochheizens in einem Gasgemisch definierter Zusammensetzung (2. Light-Off, siehe hierzu Temperatur-Schema aus A)) und während der Eindsosierung des gleichen schadgashaltigen Gasgemisches auf bestimmten Temperaturplateaus (siehe entsprechendes Temperatur-Schema in B)). Die Messungen wurden bei einer niedrigen SV (30000 h^{-1}) und einer hohen SV (60000 h^{-1}) durchgeführt. Die nach den beiden Methoden erzielten Schadgas-Umsätze sind für die niedrige SV in C) und für die hohe SV) in D) gegenübergestellt.

Reaktionsbedingungen: SV $30000/60000 \text{ h}^{-1}$, 500 ppm CO, 100 ppm C_3H_6 , 200 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Im Gegensatz zu der Messung bei der erhöhten Raumgeschwindigkeit von 60000 h^{-1} (Abbildung 29 D)) weisen die CO und C_3H_6 LO-Kurven der Messung mit der halben Raumgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit von der Messmethode auf (siehe Abbildung 29 C)). Diese Beobachtung entspricht den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Kapitel „HC-induzierte Deaktivierungen“, in dem der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das Ausmaß der Deaktivierung genauer untersucht wurde. Ebenfalls auffällig ist der etwas schwächere NO-Umsatz während der Puls-Messungen, was unter Umständen auf den Oxidationszustand des Pt zurückzuführen ist. Pt wird bei niedrigen Temperaturen, wie bereits erwähnt, durch NO reduziert, wodurch eine höhere Aktivität des Katalysators erzielt wird (siehe Abschnitt „Stand der Wissenschaft und Technik“)^[Hau2009].

In einem nächsten Schritt wurden die kinetischen Parameter (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie) der Reaktionen 1-4 und 6-7 des PKW-Modells sowie die Inhibierungsterme von CO, C_3H_6 und NO (K1, K2 und K4 siehe Kapitel „Methoden/Modellierung“) an Messungen, die nach dem Pulsmeßverfahren durchgeführt wurden, angepasst. Hierbei wurden die gleichen Reaktionsbedingungen der Messungen 1-5 aus Tabelle 8 eingestellt, die auch für die Modell-Bedatung nach der traditionellen Methode (2. Light-Off) verwendet wurden. Alle anderen kinetischen Größen des neu bedateten Modells sind ebenso wie das $\text{C}_{12}\text{H}_{26}/\text{C}_3\text{H}_6$ -Verhältnis mit denen des traditionell bedateten Modells identisch.

Es liegen zur Simulation eines PKW-Fahrzyklus nun zwei Modelle vor, die sich lediglich in der Bestimmungsmethode ihrer kinetischen Parameter unterscheiden. Die Abweichungen zwischen den kinetischen Parametern sind maßgeblich der HC-induzierten Deaktivierung zuzuschreiben. Im Folgenden werden die Modelle als „**LO-bedatetes Modell**“ (traditionelle Bedatung) und als „**Puls-bedatetes Modell**“ bezeichnet.

Geringe Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen des LO-bedateten Modells und den experimentellen Daten eines NEDC-Fahrzyklus sind aus dem Abschnitt „Simulation von PKW-Fahrzyklen“ bekannt (siehe *Abbildung 14*). Nun ist in *Abbildung 30* ein Vergleich der experimentellen Daten desselben NEDC-Fahrzyklus mit den Simulationsergebnissen des Puls-bedateten Modells dargestellt. Die simulierten Werte, die mittels des LO-bedateten Modells erhalten wurden, sind ebenfalls als Referenzwerte eingefügt.

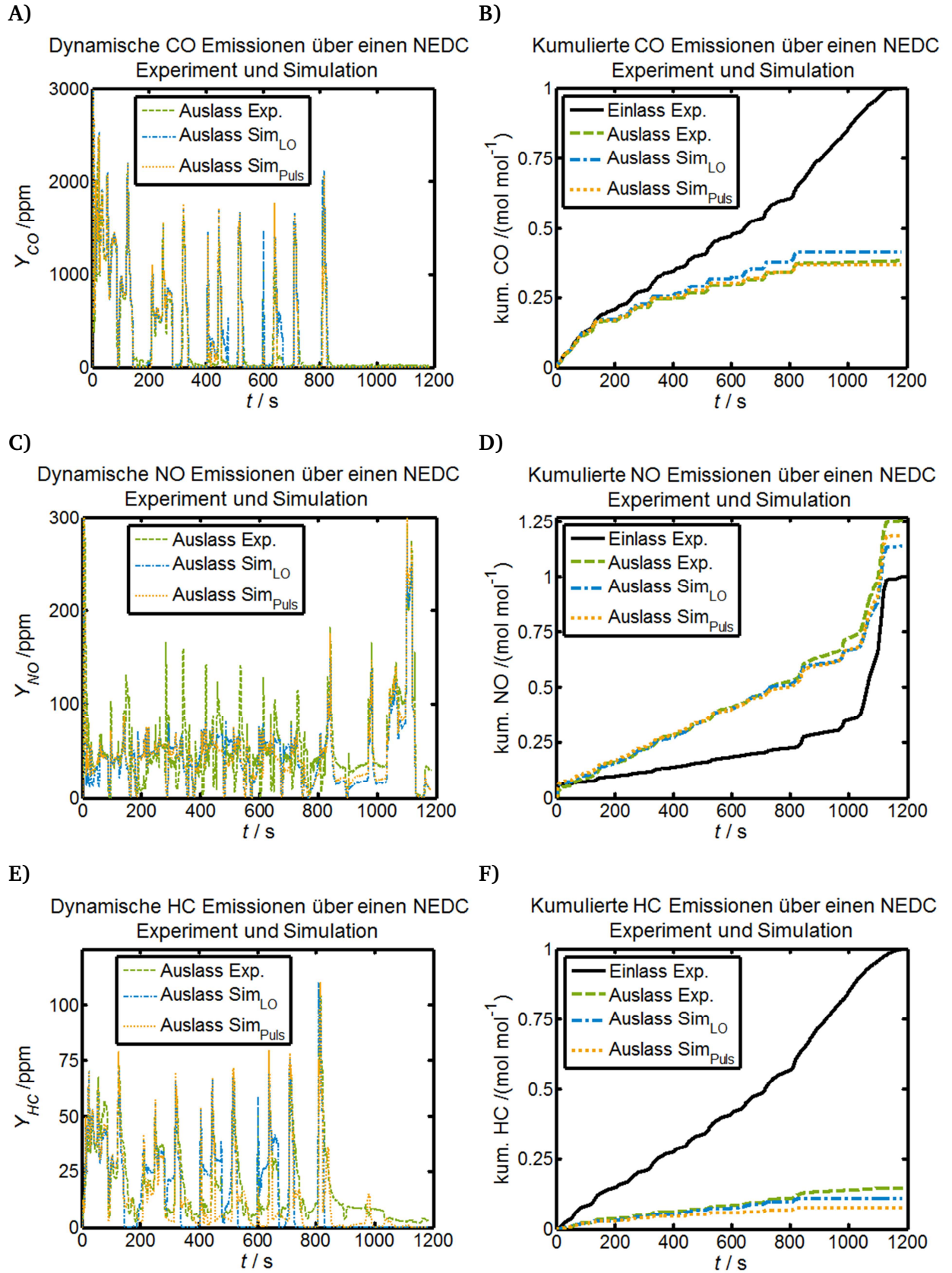
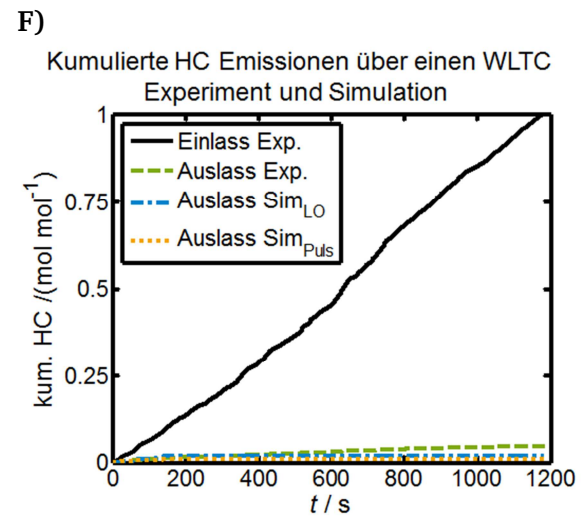
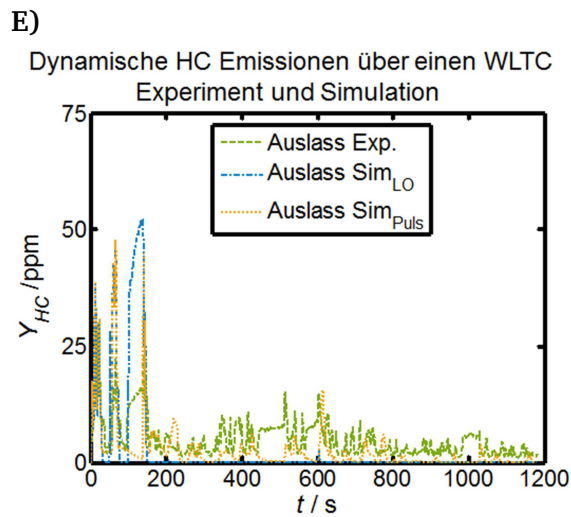
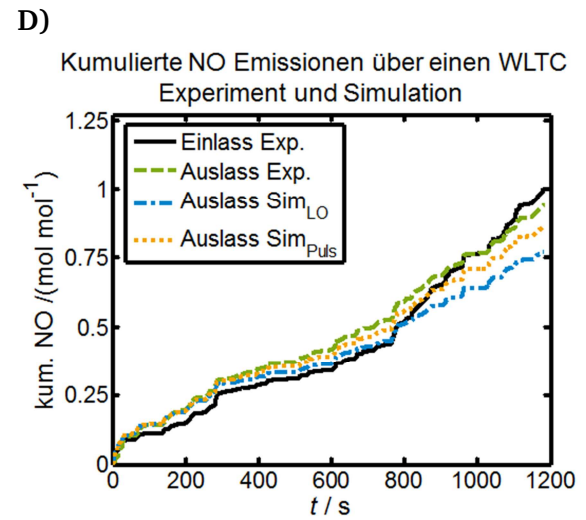
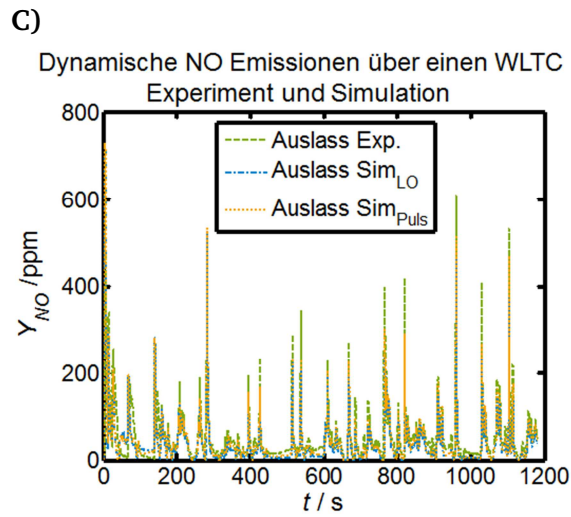
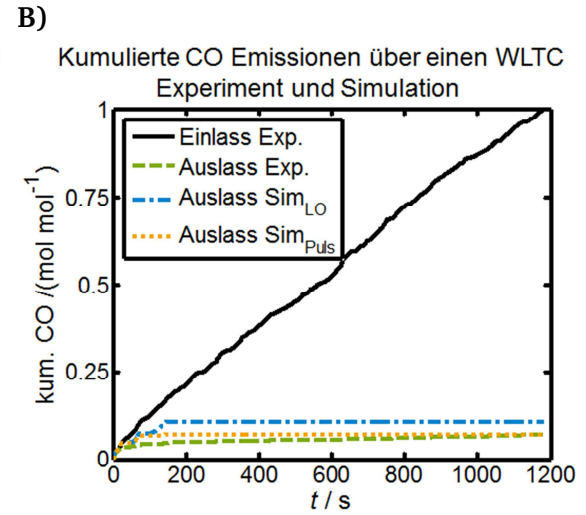
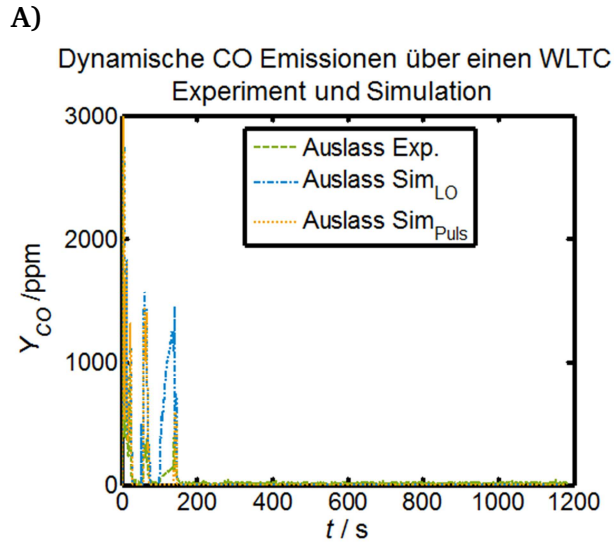


Abbildung 30: Darstellung des Einflusses des HC-induzierten-Deaktivierungseffektes auf die Modellparameter des PKW-DOC-Modells. Hierzu wurden die experimentellen dynamischen und kumulierten Nach-DOC-Emissionen von CO (A) & B)), NO (C) & D)) und HC (E & F)) über einen NEDC Fahrzyklus mittels des LO-bedateten- und mittels des Puls-bedateten-Modells nachsimuliert. Die Simulationsergebnisse beider Modelle, die sich lediglich in der Bestimmungsmethode ihrer kinetischen Parameter unterscheiden, sind mit den experimentellen Werten verglichen.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Vollteil)

Die mittels des Puls-Messverfahrens bestimmten kinetischen Größen führen zu einer deckungsgleichen Wiedergabe der experimentellen CO-Emissionen durch die Simulation. Somit wurde durch die neue Beatungsmethode die Modell-Genauigkeit im Vergleich zur traditionellen Methode, die bereits zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, noch erhöht (3,3 % Abweichung). Die simulierten NO-Emissionen weichen in beiden Fällen bei ca. 800 s von den experimentellen Daten des Fahrzyklus ab. Die Wiedergabe der HC-Emissionen durch das Puls-bedatete Modell zeigt größere Abweichungen als die Wiedergabe durch das LO-bedatete Modell. Jedoch muss man sich hierbei über die starken Näherungen, die bei der Modellierung der HC-Reaktionen im DOC angenommen wurden, bewusst sein (z.B.: keine Veränderung der HC-Gaszusammensetzung über den Fahrzyklus, nur zwei verschiedene HC-Komponenten, siehe Kapitel „Simulation von PKW-Fahrzyklen“).

Im Hinblick auf die Wiedergabe der experimentellen CO Umsätze über einen Fahrzyklus, wurde die Präzision des Puls-bedaten Modells anhand eines NEDCs demonstriert. Abweichungen zwischen den Simulationswerten des LO-bedateten Modells und den experimentellen Daten wurden der HC-induzierten Katalysator Deaktivierung zugesprochen. Um die Signifikanz einer akkuraten Strategie zur Bestimmung der kinetischen Modell-Parameter unter Beweis zu stellen, wurde mittels der beiden unterschiedlich bedateten DOC-Modelle ein deutlich heißerer Fahrzyklus (WLTC) nachsimuliert. Dieser wurde bereits im Vorfeld an dem gleichen Katalysator-Vollteil wie der NEDC aufgezeichnet. Ein Vergleich zwischen den experimentellen und den mit den beiden Modellen simulierten Ergebnissen ist in Abbildung 31 dargestellt.



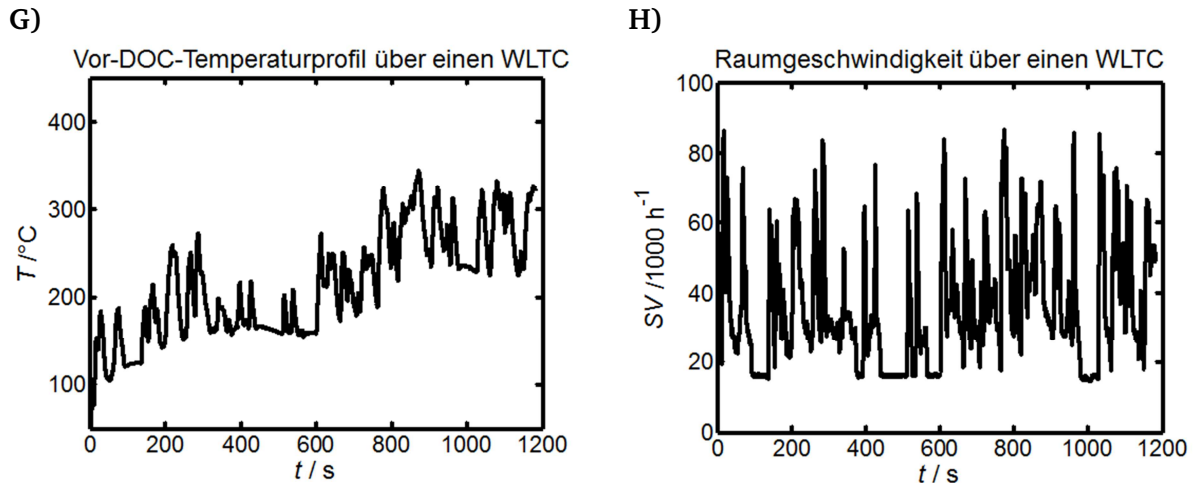


Abbildung 31: Darstellung des Einflusses des HC-induzierten Deaktivierungseffektes auf die Modellparameter des PKW-DOC-Modells. Hierzu wurden die experimentellen dynamischen und kumulierten Nach-DOC-Emissionen von CO (A & B)), NO (C & D)) und HC (E & F)) über einen WLTC-Fahrzyklus mittels des LO-bedateten- und mittels des Puls-bedateten-Modells nachsimuliert. Die Simulationsergebnisse beider Modelle, die sich lediglich in der Bestimmungsmethode ihrer kinetischen Parameter unterscheiden, sind mit den experimentellen Werten verglichen. Es gilt zu beachten, dass sich der WLTC nicht nur in der Schadgaszusammensetzung, sondern auch in im Vor-DOC-Temperatur-Profil sowie der auftretenden Raumgeschwindigkeiten deutlich vom NEDC unterscheidet (siehe G und H).

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltige Pt-Pd-Katalysator 1 (Vollteil)

Auch in diesem Fall kann das Puls-bedatete Modell die experimentellen CO-Emissionen nahezu perfekt wiedergeben. Während im Falle von CO Abweichungen von größer 5 % zwischen den Simulationsergebnissen des LO-bedateten Modells und den experimentellen Daten auftreten, weichen die simulierten Werte des Puls-bedateten Modells nur nach ca. 50 s des WLTCs leicht von den Experimentellen ab. Auch die Wiedergabe der gemessenen NO-Emissionen durch das Puls-bedatete Modell ist exakter als die Wiedergabe durch das traditionell bedatete Modell (20 % Abweichung gegen 10 % Abweichung).

Bei der Simulation der HC-Emissionen sagt das LO-bedatete Modell in der Anfangsphase des WLTCs (bis ca. 170 s) zu hohe Werte voraus, während das nach der Puls-bedatete Modell etwas zu niedrige Werte prognostiziert. Über den Rest des Fahrzyklus weisen beide Simulationen Unterschiede zu den experimentellen Daten auf. Da die experimentellen HC-Emissionen zu weiten Teilen aber auch unter 5 ppm liegen, kann auch von Abweichungen in der Messanalytik ausgegangen werden. Die untere Messgrenze liegt bei dem verwendeten FID (Flammen Ionisierungs Detektor) je nach Molekül zwischen 0-10 ppm^[Eic2011]. Zudem können noch die wiederholt erwähnten Näherungen bei der Modellierung des HC-Umsatzes als Erklärung für Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Werten dienen.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass die HC-Intermediate, die während des C_3H_6 -LOs entstehen, die Bestimmung der kinetischen Parameter des Modells beeinflussen. Dies macht sich besonders intensiv bei der Simulation der CO-Emissionen bemerkbar. Obwohl zu erwarten ist, dass das Puls-bedatete Modell auch die CO Umsätze des Katalysators über weitere Fahrzyklen korrekt wiedergeben kann, soll explizit darauf hingewiesen werden, dass eine so exzellente Wiedergabe der experimentellen Werte nicht bei jeder zu untersuchenden Technologie zu erwarten ist. Bereits die Vorhersagen des traditionell bedateten Modells können für eine Simulation als zufriedenstellend gewertet werden.

Motorprüfstände unterscheiden sich in ihrer Bauart signifikant von Modellgasprüfständen und Prüfgase können in ihrer Zusammensetzung nicht das gesamte Motorabgas repräsentieren. Es ist nicht möglich alle Details, die während eines Fahrzyklus am Motor auftreten, in einem Modell zu berücksichtigen. Jedoch sind die in diesem Kapitel dargestellten Abweichungen der beiden nach unterschiedlichen Strategien bedateten Modelle für den Einfluss der HC-induzierten-Deaktivierung auf die Bestimmung der kinetischen Parameter repräsentativ. Auch bei der Bedatung weiterer Modelle für neue DOC-Technologien muss eine Aussage über die Signifikanz des Einflusses dieser Deaktivierung getroffen werden, bevor eine erfolgreiche Bewertung des entsprechenden Modells erfolgen kann.

4.3. Zonenapplikationen im DOC

Die bisher betrachteten Effekte und Reaktionen wurden an einem kommerziellen Diesel-Oxidations-Katalysator untersucht. Der katalytisch aktive Washcoat des Katalysators war homogen auf den Monolithen aufgetragen und beinhaltete die Edelmetalle Pt und Pd. In diesem Abschnitt der Arbeit sollen Zonenkatalysatoren betrachtet werden, die über eine bestimmte Länge des Katalysatorkanals lediglich einen Pt- und über eine andere Länge des Kanals lediglich einen Pd-haltigen Washcoat beinhalten.

Zonierte Katalysatorstechnologien geben die Chance, unterschiedliche Stärken verschiedener Katalysatoren auszunutzen und diese zu kombinieren. Die auftretenden Schwächen der einzelnen Technologien sollten hierbei unter den gegebenen Einsatzbedingungen minimal gehalten werden.

Standardmäßig werden für Diesel-Oxidations-Katalysatoren Pt- oder Pt-Pd-Technologien eingesetzt,^[Hec2001] wobei beide Edelmetalle verschiedene Vorteile und Nachteile aufweisen. Zum Beispiel ist Pt besonders gut geeignet, um ein möglichst hohes NO_2/NO_x Verhältnis einzustellen, während die Kombination aus Pt und Pd die effektive Einsatzdauer des Katalysators erhöht^[Sha2015, Eth2015].

In diesem Kontext wurde von Shakya et al. und Etheridge et al. Studien über das Umsatzverhalten verschiedener DOC-Katalysatorstechnologien mit unterschiedlichen Pt/Pd Verhältnissen erarbeitet^[Sha2015, Eth2015]. Den Ergebnissen zur Folge sind Pd-reiche Technologien besonders gut zur Umsetzung von CH_4 geeignet, während langkettige Kohlenwasserstoffe wie z.B. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ effektiver an Pt-reichen Katalysatoren umgesetzt werden. Im Fall des Umsatzverhaltens von C_3H_6 wurde eine starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der HC-Konzentration beobachtet. Bei niedrigen HC-Konzentration zeigten Pt-reiche Technologien höhere Umsätze, während Pd-reiche Katalysatoren bei hohen HC-Konzentrationen aktiver waren^[Sha2015, Eth2015].

Das unterschiedliche Verhalten der Pd-Pt-Katalysatoren ist besonders während sogenannten Heat-Ups interessant, die durch die Eindosierung einer erhöhten Menge an Kohlenwasserstoffen eine starke Temperaturentwicklung im DOC bewirken, die zur Regeneration des nachgeschalteten Diesel-Partikel-Filters (DPF) genutzt wird^[Han2008]. Die Anteile der lang- und kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Abgas hängen hierbei laut einer Untersuchung von Han et al. stark von der verwendeten Dosierstrategie ab^[Han2008]. So kann die Gaszusammensetzung während des Heat-Ups, je nach Regelung, zum Großteil aus $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ Bestandteilen, aber auch aus kurzkettigen $\text{C}_2\text{-C}_7$ Molekülen bestehen.

Da durch Heat-Ups ganz andere Betriebsbedingungen bzw. Abgaszusammensetzungen entstehen, die während des Normal-Betriebes eines Fahrzeuges nicht auftreten, ist es unwahrscheinlich, dass eine einzelne Katalysatortechnologie zu allen Zeiten das gewünschte Umsatzverhalten erzielt. Zonierte Technologien bieten sich an, um die positiven Eigenschaften Pd-reicher Katalysatoren mit den positiven Eigenschaften Pt-reicher Katalysatoren zu kombinieren und deren jeweilige Nachteile zu minimieren. Auf diese Weise könnten in einem einzelnen Monolithen nützliche Katalysatoreigenschaften zusammengefügt werden, um für möglichst viele Betriebsbedingungen ein zufriedenstellendes Umsatzverhalten zu erzielen.

Aus der Literatur ist bisher nur die Untersuchung des Umsatzverhaltens verschiedener Edelmetallkonzentration im Einlass- und Auslassbereich von Zonenkatalysatoren bekannt^[Abe2013,Abe2014,Adw2012]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einsatz von Zonenkatalysatoren mit verschiedenen Edelmetallen in der Einlass- und der Auslassregion untersucht werden. Hierzu sollen in einem ersten Schritt die Stärken und Schwächen der einzelnen Technologien an dem Synthesegas-Prüfstand 20 mit den gewählten Gaszusammensetzungen untersucht werden. Hierbei werden ähnliche Ergebnisse zu denen von Shakya et al. und Etheridge et al. erwartet. Daran anschließend sollen mögliche Reaktionen, die bisher in dem DOC-Modell (siehe Abschnitt „Methoden/Modellierung“) nicht hinterlegt wurden, die aber während des Heat-Ups eine Rolle spielen, herausgefiltert werden, bevor abschließend die Möglichkeit einer Hervorhebung der positiven und eine Minimierung der negativen Eigenschaften der jeweiligen Technologien durch Kombination in einem Zonenkatalysator untersucht wird.

Deaktivierungen von Pd und Pt Katalysatoren

Bevor die beiden Katalysatortypen anhand ihres Umsatzverhaltens verglichen werden, sollen ihre Anfälligkeiten gegenüber Deaktivierungen untersucht werden. Da die Aktivität eines Katalysators auch von seiner Vorgeschichte abhängt (siehe Kapitel „HC-Induzierte Katalysatordeaktivierung“), muss man sich über das Ausmaß dieses Einflusses im Klaren sein, bevor man entscheidet, welches Experiment zur Bewertung einer Technologie herangezogen werden kann.

Zur Bewertung der Anfälligkeit der beiden Katalysatortechnologien gegenüber Deaktivierungseffekten wurden nach einer oxidativen Konditionierungsphase ohne Schadgase zwei Light-Off/Light-Down-Experimente analog zu dem in Abbildung 32 A) dargestellten Temperaturschema durchgeführt. Die Umsatzkurven des ersten und zweiten Light-Offs für CO, C₃H₆, NO und NO₂, die an einem Pd-Katalysator gemessen wurden, sind in Abbildung

32 B) aufgetragen. Die entsprechenden Ergebnisse, die an einem Pt-Katalysator gemessen wurden, sind in Abbildung 32 C) zu finden.

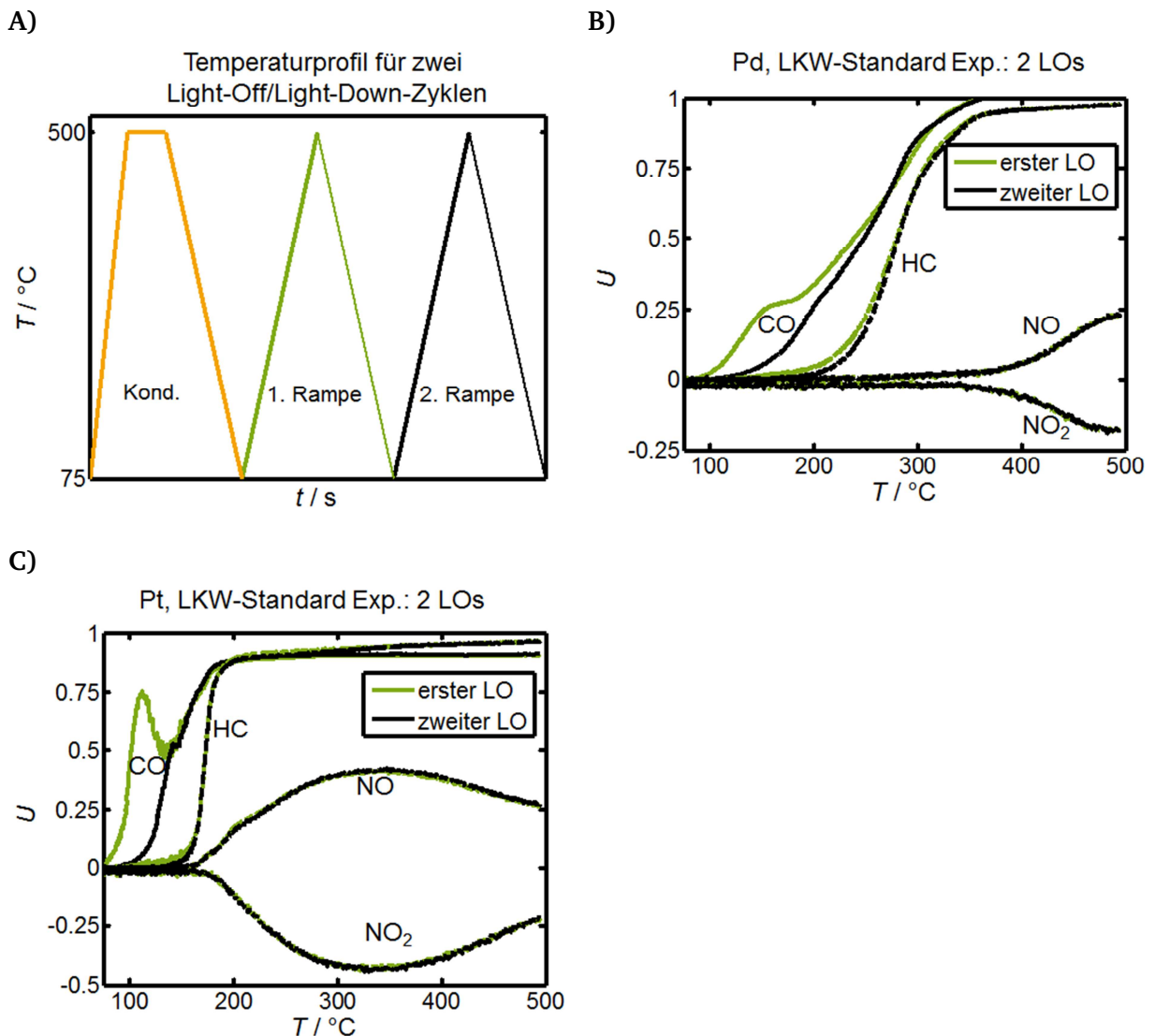


Abbildung 32: Vergleich der Schadgasumsätze während des ersten und des zweiten Light-Offs an Forschungs-Katalysatoren unter LKW-Standard-Bedingungen*, um deren Anfälligkeit gegenüber dem HC-induzierten Deaktivierungseffekt zu überprüfen. Eine schematische Darstellung des Temperaturprofils der durchgeführten Experimente ist in A) hinterlegt. Die an einem Pd-Katalysator gemessenen Umsatzkurven von CO, C_3H_6 , NO und NO_2 sind in B) dargestellt. Die an einem Pt-Katalysator gemessenen Umsatzkurven können C) entnommen werden.

LKW-Standard-Reaktionsbedingungen: SV 150000 h^{-1} , 60 ppm CO, 50 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO, 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: $500 ^\circ\text{C}$, 5 min)

Verwendeter Katalysator: Pt-Forschungskatalysator 2 und Pd-Forschungskatalysator 3 (Bohrkerne)

*Standard-Reaktionsbedingungen der LKW-Applikation unterscheiden sich von den Standard-Bedingungen der PKW-Applikation.

Beide Katalysatortypen weisen im Fall von CO eine sichtbare Deaktivierung zwischen erstem und zweitem Light-Off auf. Nach Erreichen von ca. 75 % CO-Umsatz am Pt-Katalysator bzw. 25 % CO-Umsatz am Pd-Katalysator nimmt die Katalysatoraktivität während des ersten Light-Offs ab, was auf eine Bildung von HC-Intermediaten zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu dem in Abschnitt „HC-induzierte Deaktivierungen“ untersuchten Katalysator 1 (Pt|Pd), kann an den beiden Einzel-Metall-Katalysatoren so bereits während des ersten Light-Offs, das Deaktivierungsphänomen nachvollzogen werden.

Eine genauere Untersuchung des Deaktivierungsverhaltens an reinen Pd- und Pt-Katalysatoren wurde von Dubbe et al. durchgeführt,^[Dub2016] der die Aktivitätsabnahme neben den HC-Intermediaten maßgeblich auf unterschiedliche Oxidationszustände des katalytisch aktiven Edelmetalls zurückführte. Da jedoch die Untersuchungen von Dubbe et al. nach einer reduzierenden Vorbehandlung des Katalysators erfolgten, ist es wahrscheinlicher, dass die in Abbildung 32 dargestellten Deaktivierungen an den oxidativ vorbehandelten Katalysatoren in signifikanten Ausmaß auf die Bildung von HC-Intermediaten zurückzuführen sind.

In diesem Abschnitt soll nicht weiter auf das Deaktivierungsverhalten der Katalysatoren eingegangen werden. Vielmehr sollen, wie bereits erwähnt, die Stärken und Schwächen der Pd- und der Pt-Technologien während des Normal-Betriebs und während sogenannter Heat-Up Phasen identifiziert werden, bevor die Modellierung des Reaktionsverhaltens der Katalysatoren und die Untersuchung möglicher Vorteile durch Zonenapplikationen erfolgt.

Da mit Ausnahme des CO Umsatzes keine stärkeren Abweichungen zwischen erstem und zweiten Light-Off auftreten, soll zur Bewertung der beiden Technologien der zweite Light-Off herangezogen werden. Dies ist mit Hinblick auf die spätere Modellierung der Reaktionen sinnvoll, da das Verhalten des ersten CO- Light-Offs durch ein standardmäßig verwendetes LHHW-Modell nicht simulierbar ist.

Vorteile der verschiedenen Katalysatoren

Zur Bewertung der Katalysatoren und für die spätere Bestimmung der kinetischen Parameter des DOC-Modells wurden die in Tabelle 16 aufgelisteten Messungen analog zu dem in Abbildung 32 A) dargestellten Temperaturschema durchgeführt.

Tabelle 16: durchgeführte Messungen zur Bewertung des Pd- und des Pt-Katalysators sowie zur Bedatung des kinetischen DOC-Modells.

Messung	SV / 1000 h ⁻¹	Y _{CO} / Ppm	Y _{HC} /ppm		Y _{NO} / ppm	Y _{NO2} / ppm
			C3	C12		
1	75	60	50	-	400	-
2	150	200	50	-	400	-
3	150	60	50	-	1000	-
4 (Standard)	150	60	50	-	400	-
5(C ₃ hoch)	150	60	2000	-	400	-
6	150	60	50	-	400	200
7(C ₁₂ hoch)	150	60	-	500	400	-

Hierbei repräsentieren die Messungen 1-4 typische Gaszusammensetzungen und Raumgeschwindigkeiten, die auch während Fahrzyklen (WHTC) auftreten. Messung 5 stellt einen Heat-Up mit einer erhöhten Konzentration an C₃H₆ dar, während Messung 7 den Heat-Up mit einer erhöhten C₁₂H₂₆ Konzentration berücksichtigt. Aus den Ergebnissen von Han et al.^[Han2008] ist bekannt, dass die Anteile der lang- und kurzkettigen Kohlenwasserstoffe stark von der verwendeten Dosierstrategie abhängen. So sind die Messungen 5 und 7 jeweils für zwei verschiedene Strategien repräsentativ. Messung 6 wurde durchgeführt um eine präzisere Parameterschätzung für die Oxidationsreaktionen von CO und C₃H₆ mit NO₂ zu ermöglichen.

Für die Messungen 4, 5 und 7 sind in den *Abbildung 33 A-C*) die CO-, HC-, NO- und NO₂-Umsatzkurven an einem Pd-Katalysator während des zweiten LOs dargestellt. Die korrespondierenden Umsatzkurven für den Pt-Katalysator können den *Abbildung 33 D-F*) entnommen werden. Das Umsatzverhalten von NO und NO₂ ist auf die Gesamt-Feedmenge an NO_x bezogen.

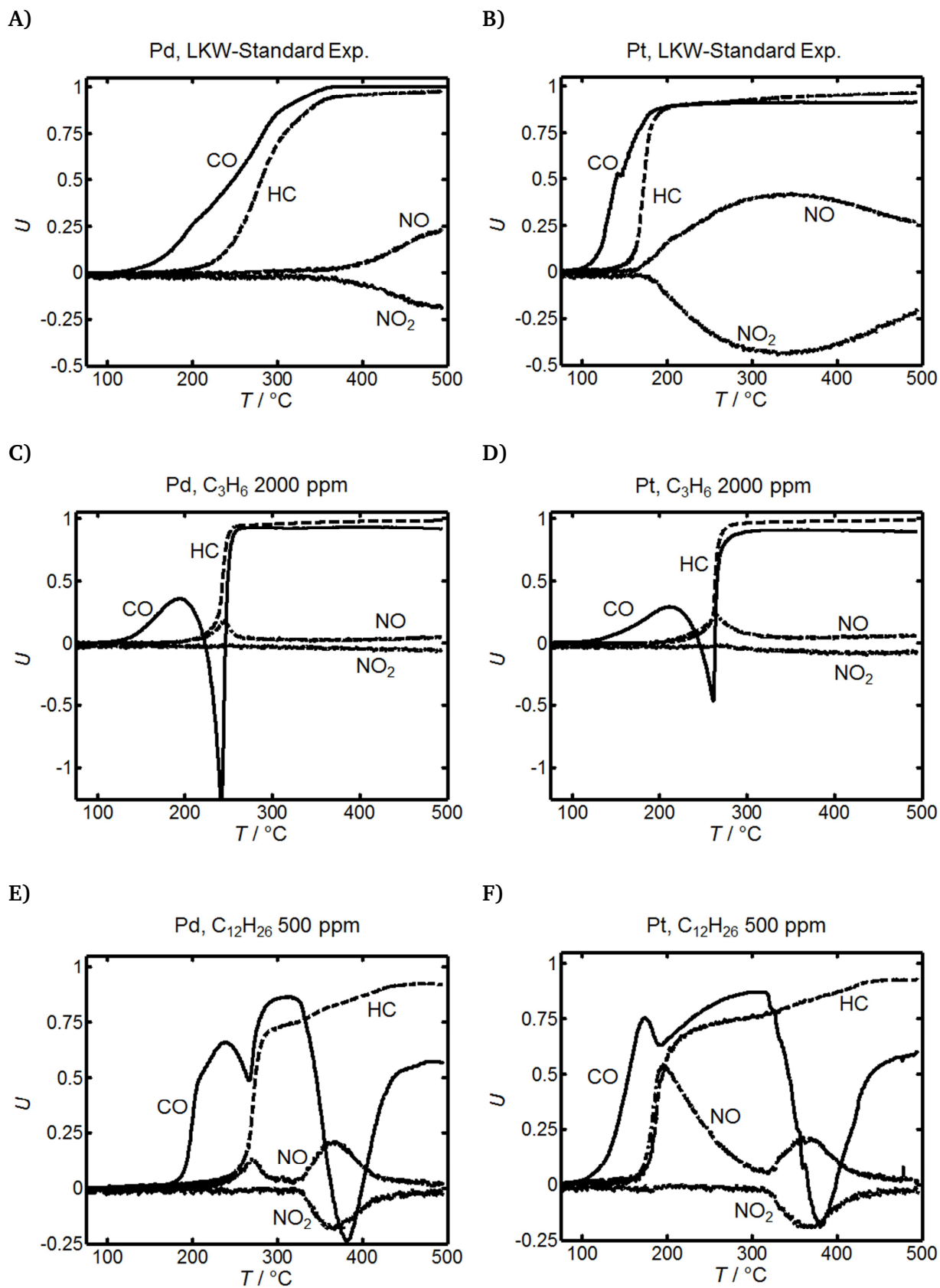


Abbildung 33: Auftragung der Schadgasumsätze während des zweiten Light-Offs zweier Light-Off/Light-Down-Zyklen an einem Pd- und einem Pt-Katalysator. Die Experimente wurden durchgeführt um die Stärken und Schwächen der beiden Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (LKW-Standard A),B); $c(C_3H_6)$ hoch C),D) und $c(C_{12}H_{26})$ hoch E), F)) zu bestimmen. Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen.

- A) & B) LKW-Standard-Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, **50 ppm C₃H₆**, 400 ppm NO
- C) & D) $c(C_3H_6)$ hoch Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, **2000 ppm C₃H₆**, 400 ppm NO
- E) & F) $c(C_{12}H_{26})$ hoch Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, **500 ppm C₁₂H₂₆**, 400 ppm NO

in 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, bei SV 150000 h⁻¹; vorangehende Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 500 °C, 5 min)

Verwendeter Katalysator: Pt-Forschungskatalysator 2 und Pd-Forschungskatalysator 3 (Bohrkerne)

Der Pt-Katalysator zeigt unter typischen Bedingungen, die während eines Fahrzyklus auftreten, ein besseres Umsatzverhalten in Bezug auf alle Schadgaskomponenten im Vergleich zum Pd-Katalysator. Um das Verhalten der Katalysatoren während der Heat-Up Phasen mit C₃H₆ bzw. mit C₁₂H₂₆ eindeutiger darzustellen, wurden die benötigten Temperaturen für 50 % CO und 50 % HC-Umsatz sowie die maximale Ausbeute von NO₂ für beide Katalysatortechnologien während des zweiten LOs in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Auflistung der benötigten Temperaturen für 50 % CO- und HC-Umsatz sowie die maximale während des LOs erzielte Ausbeute an NO₂, für die Messungen 4 (Standard), 5 ($c(C_3H_6)$ hoch) und 7 ($c(C_{12}H_{26})$ hoch) (siehe Abbildung 33)

Messung	Kriterium	Pd	Pt
Standard	T _{LO50%} (CO) / °C	248	140
	T _{LO50%} (HC) / °C	281,5	173
	A(NO ₂) / %	18,5	44,5
C ₃ H ₆ high	T _{LO50%} (CO) / °C	243	263,5
	T _{LO50%} (HC) / °C	249	266
	A(NO ₂) / %	6,5	8
C ₁₂ H ₂₆ high	T _{LO50%} (CO) / °C	209	155,5
	T _{LO50%} (HC) / °C	274	195
	A(NO ₂) / %	18,5	20

Der Pd-Katalysator erreicht während der Messung mit erhöhter Propen-Konzentration 50 % CO bzw. C₃H₆ Umsatz bei ca. 20 °C niedrigeren Temperaturen als der Pt-Katalysator. Die

Bildung von NO_2 geht für beide Katalysatortechnologien deutlich zurück, was auf die im Abschnitt „Simulation von PKW-Fahrzyklen“ beschriebene C_3H_6 -Oxidation mit NO_2 zurückgeführt werden kann. Was bisher im Rahmen der Arbeit noch nicht beobachtet wurde, ist die offensichtliche Bildung von CO , deren Ursache in einer Partial-Oxidation des C_3H_6 liegt.

Bei hohen $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Konzentrationen weisen die beiden Technologien im Vergleich zu den hohen C_3H_6 -Konzentrationen ein umgekehrtes Reaktionsverhalten auf. So erzielt der Pt-Katalysator nun bei ca. 65 °C und ca. 80 °C niedrigeren Temperaturen 50 % CO - bzw. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Umsatz als der Pd-Katalysator. Die Bildung von NO_2 geht im Falle des Pt-Katalysators im Vergleich zu der Standard-Messung deutlich zurück. Dieses Verhalten weist auf eine $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Oxidation durch NO_2 hin, welches hierbei zu NO reduziert. Beide Technologien erreichen ein Maximum an NO_2 -Ausbeute bei ca. 370 °C, was im Falle des Pd-Katalysators dem Wert entspricht, den dieser während der Standard-Messung erst bei 500 °C erreicht. Auch hier wird eine Bildung von CO beobachtet, was auf Partial-Oxidationen des $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann man an dieser Stelle sagen, dass Pt für typische Reaktionsbedingungen, die während eines Fahrzyklus auftreten, das aktivere katalytische Material darstellt. Bei typischen Heat-Up Bedingungen kommt es sehr stark darauf an, welche HC-Spezies vermehrt vorliegt. Der Pd-Katalysator zeigt ein früheres Ansprungsverhalten bei hohen C_3H_6 -Konzentrationen, während der Pt-Katalysator bei hohen $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ Konzentrationen reaktiver ist. Folglich müssen Katalysatorentwickler, Automobilhersteller und Regelungstechniker den Zusammenhang von eingesetzter Katalysatortechnologie und verwendeter Dosierstrategie, die den Anteil der lang- beziehungsweise kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Abgas beeinflusst, stets im Auge behalten.

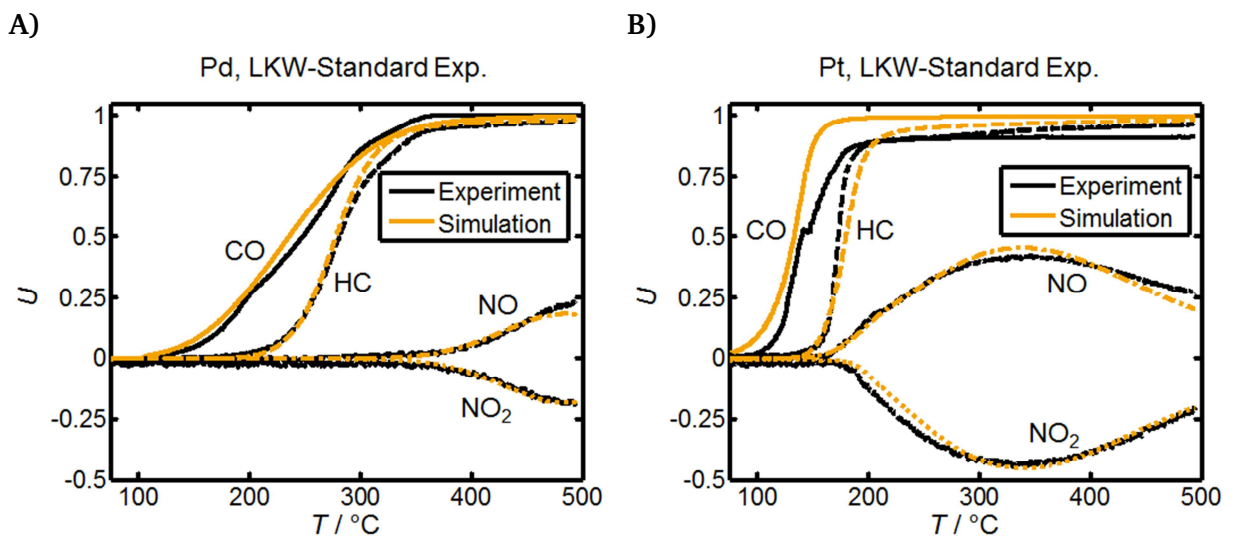
Identifikation der wichtigen Reaktionen beim Heat-Up

Im letzten Abschnitt wurde auf die bisher nicht beschriebenen Reaktionen während des Heat-Ups eingegangen. Neben den bereits etablierten Oxidationen von C_3H_6 mittels O_2 , NO und NO_2 , die nun auch für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ modelliert werden (Reaktionen 4.4.10 und 4.4.12), müssen auch Partialoxidationen der HC-Komponenten berücksichtigt werden. Deshalb wurde das in dem Abschnitt „Simulationen von PKW-Fahrzyklen“ beschriebene DOC-Modell um die Reaktionen 4.4.8, 4.4.9, 4.4.11, und 4.4.13 erweitert. Auf die Modellierung der Speicherung von langkettigen Kohlenwasserstoffen wurde nun verzichtet, da die eingesetzten Katalysatoren nicht zeolithhaltig sind.

$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	4.4.1
$0.5 C_3H_6 + NO + 1.75 O_2 \rightarrow 1.5 CO_2 + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	4.4.2
$C_3H_6 + 4.5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	4.4.3
$NO + 0.5 O_2 \rightleftharpoons NO_2$	4.4.4
$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	4.4.5
$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$	4.4.6
$C_3H_6 + 9 NO_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O + 9 NO$	4.4.7
$C_3H_6 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO + 3 H_2O$	4.4.8
$0.5 C_3H_6 + NO + O_2 \rightarrow 1.5 CO + 1.5 H_2O + 0.5 N_2$	4.4.9
$C_{12}H_{26} + 18 O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 13 H_2O$	4.4.10
$C_{12}H_{26} + 12.5 O_2 \rightarrow 12 CO + 13 H_2O$	4.4.11
$C_{12}H_{26} + 37 NO_2 \rightarrow 12 CO_2 + 13 H_2O + 37 NO$	4.4.12
$1.5 C_{12}H_{26} + 12.5 O_2 + 12.5 NO \rightarrow 18 CO + 19.5 H_2O + 6.25 N_2$	4.4.13

Die kinetischen Parameter (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie) der im Modell hinterlegten Reaktionen sowie die Inhibierungsterme der einzelnen Komponenten wurden mittels des nichtlinearen kleinsten Quadrate Solvers „LSQNONLIN“ in MATLAB an die in Tabelle 16 dargestellten Messungen angepasst.

Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation ist für die Messungen 4, 5 und 7 (siehe Tabelle 16) in Abbildung 34 A-C) für den Pd-Katalysator und in D-F) für den Pt-Katalysator dargestellt.



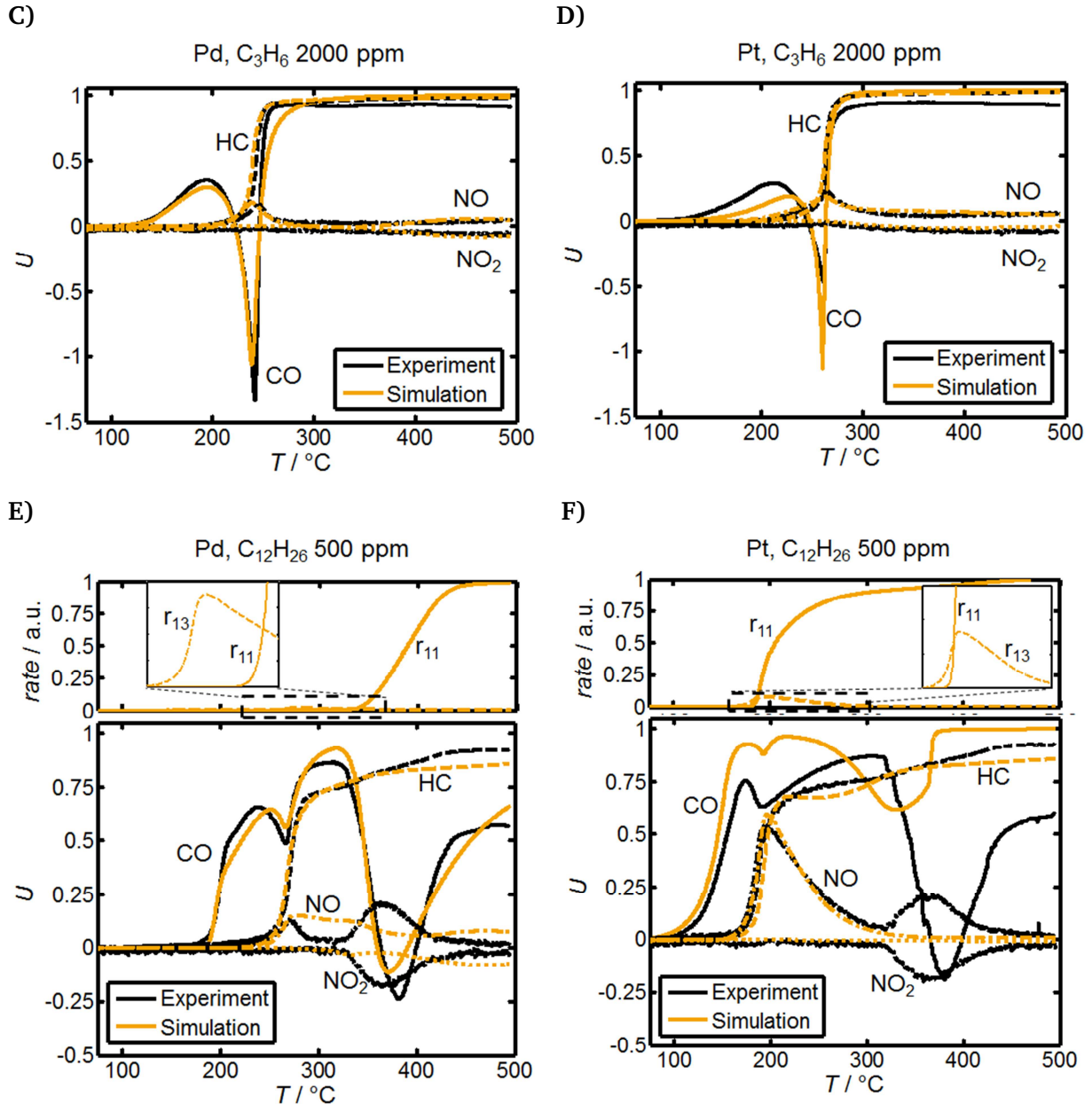


Abbildung 34: Vergleich der experimentellen und der simulierten Schadgasumsätze an einem Pd- und einem Pt-Katalysator bei verschiedenen Betriebsbedingungen (LKW-Standard A, B)); $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch C), D) und $c(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$ hoch E), F)). Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO_2 wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x -Menge im Feed bezogen. Im Falle der $c(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$ hoch Messungen (E) und F)) wurden die Umsatzraten der $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -Partialoxidationen (siehe Reaktion 4.4.11 und 4.4.13) in die Abbildung eingefügt.

- **LKW-Standard**-Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, 50 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
- **$c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch** Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, 2000 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
- **$c(\text{C}_{12}\text{H}_{26})$ hoch** Reaktionsbedingungen: 60 ppm CO, 500 ppm $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, 400 ppm NO

in 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, bei $\text{SV } 150000 \text{ h}^{-1}$

Das Modell kann die experimentellen Ergebnisse für den Standard-Fall (Messung 4) und den Heat-Up mit erhöhter C_3H_6 -Konzentration (Messung 5) für beide Katalysatortechnologien in Bezug auf alle betrachteten Schadgase sehr gut wiedergeben. Die in dem Modell neu hinterlegten Reaktionen zur Beschreibung der Partialoxidationen von C_3H_6 mit O_2 bzw. O_2 und NO (siehe Gl.: 8 und 9) machen eine Simulation der Bildung von CO im Temperaturbereich von 200-280 °C während des C_3H_6 -Heat-Ups möglich. Die einzige deutliche Abweichung zwischen Simulation und Experiment tritt im Fall von CO am Pt-Katalysator auf. Sie beträgt bei Messung 4 bei 75 % CO-Umsatz ca. 10 °C, während sie bei Messung 5 bei 25 % CO-Umsatz ca. 15 °C beträgt. Von diesen Abweichungen abgesehen sind die Ergebnisse von Simulation und Experiment für die beiden Messungen nahezu deckungsgleich.

Anders verhalten sich die Simulationen der Heat-Up Messungen mit $C_{12}H_{26}$ an den beiden Katalysatoren. Die leichte Bildung von CO bei ca. 260 °C am Pd-Katalysator und ca. 190 °C am Pt-Katalysator ist durch die Partialoxidation von $C_{12}H_{26}$ zu CO mit den Reaktionspartnern NO und O_2 im Modell hinterlegt (siehe Gl. 13). Die deutlich stärker ausgeprägte CO-Bildung zwischen 300 und 450 °C, die ebenfalls an beiden Technologien auftritt, wird durch die Partialoxidation von $C_{12}H_{26}$ mit O_2 (siehe Reaktion 11) im Modell berücksichtigt.

Im Fall von CO und $C_{12}H_{26}$ kann die Simulation die experimentellen Umsatzkurven am Pd-Katalysator sehr gut wiedergeben. Die einzige Abweichung tritt bei CO im Bereich von 450-500 °C auf. Die Oxidation von NO zu NO_2 zwischen 300 und 400 °C kann hingegen nicht korrekt vom Modell abgebildet werden. Dieses Problem macht sich auch bei der Simulation des Pt-Katalysators bemerkbar. Auffälliger Weise tritt die NO-Oxidation im gleichen Temperaturbereich wie die Bildung von CO auf. Ein Zusammenhang kann nicht ausgeschlossen werden. Da allerdings oberflächenspezifische Untersuchungen notwendig wären, um die dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde hier auf den Einbau einer weiteren kinetischen Gleichung verzichtet, da es sich hierbei um eine reine Spekulation handeln würde.

Bei dem Pt-Katalysator weist die Simulation zusätzlich zur Abweichung zur experimentellen NO-Oxidation auch starke Ungenauigkeiten in der Wiedergabe des CO-Umsatzverhaltens bei Temperaturen über 180 °C auf. In diesem Fall kann nur von einer phänomenologischen Wiedergabe des experimentellen Verhaltens durch das Modell gesprochen werden.

Zonenkatalysator

Aus den vorhergehenden Kapiteln ist die erhöhte katalytische Aktivität des Pd-Katalysators bei hohen C_3H_6 Konzentrationen bekannt. Jedoch ist die Pd-Technologie zur Bildung von NO_2 im Gegensatz zur Pt-Technologie ungeeignet. Nun sollen durch den Einsatz beider Katalysatoren im Verbund die Stärken der jeweiligen Technologien kombiniert werden, wobei ihre Schwächen minimal gehalten werden sollen. Hierzu werden die beiden Katalysatortypen als Zonenkatalysator hintereinander geschaltet. Aus der Literatur ist der stark inhibierende Einfluss von CO und HC auf die NO-Oxidation bekannt^[Vol1973,Oh1982]. Deshalb erscheint die Positionierung des Pd-Katalysators stromaufwärts und die des Pt-Katalysators stromabwärts sinnvoll (Pd-Einlass|Pt-Auslass). So könnten besonders während der Heat-Up Phase mit erhöhter Propen-Konzentration im Feed ein Großteil des CO und C_3H_6 in der Pd-haltigen Katalysatoreinlassregion umgesetzt werden, während der hintere, Pt-haltige Teil des Katalysators frei von anderen Schadgasen der NO-Oxidation zur Verfügung steht.

In *Abbildung 35* werden die unterschiedlichen Anordnungen (Pd-Einlass|Pt-Auslass) gegen (Pt-Einlass|Pd-Auslass) für eine Standardgaszusammensetzung während eines Fahrzyklus (Messung 4) in A) und während einer Heat-Up Phase mit C_3H_6 (Messung 5) in B) miteinander verglichen.

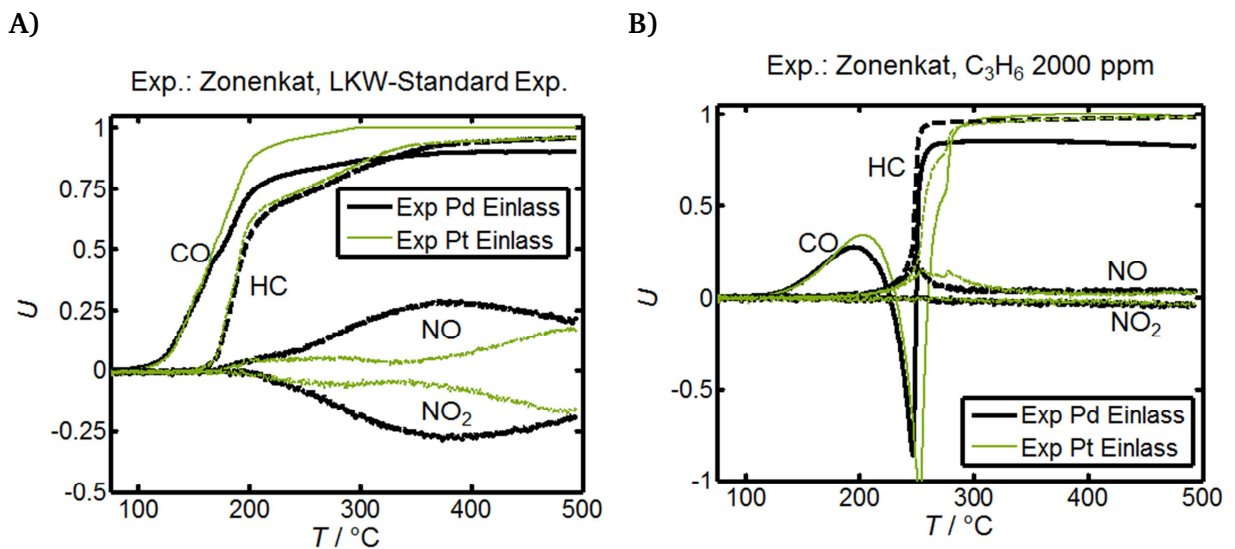


Abbildung 35: Vergleich der Effizienz zweier Zonenkatalysatoren. Der erste Zonenkatalysator war in seiner vorderen Hälfte Pd-haltig und in der hinteren Hälfte Pt-haltig (Pd-Einlass|Pt-Auslass). Für den zweiten Zonenkatalysator wurde die Anordnung gedreht (Pt-Einlass|Pd-Auslass). In beiden Fällen war die Pt- bzw. Pd-haltige Region identisch und unterschied sich lediglich in ihrer Positionierung. Die Schadgasumsatzkurven von CO, C₃H₆, NO und NO₂ die unter LKW-Standard-Reaktionsbedingungen an den beiden Zonenkatalysatoren gemessen wurden sind in A) dargestellt. Eine entsprechende Abbildung der Umsatzkurven, die während c(C₃H₆) hoch Bedingungen gemessen wurden kann B) entnommen werden.

Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen.

- **LKW-Standard-Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 50 ppm C₃H₆, 400 ppm NO
- **c(C₃H₆) hoch Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 2000 ppm C₃H₆, 400 ppm NO

in 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, bei SV 150000 h⁻¹; vorangehende Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 500 °C, 5 min)

Verwendeter Katalysator: Pt-Forschungskatalysator 2 und Pd-Forschungskatalysator 3 (Bohrkern)

Während des Standard-Experimentes zeigen beide Katalysatoranordnungen in Bezug auf CO und C₃H₆ ein nahezu identisches Verhalten. Jedoch erreicht die Katalysatoranordnung (Pd-Einlass|Pt-Auslass) keinen Vollumsatz. Dies kann aber auch an einer Abweichung der Grundlinie in der Messung liegen, die wiederholt an dem eingesetzten Prüfstand beobachtet wurde. Hierbei ist zu bedenken, dass lediglich 60 ppm CO eindosiert wurden. Abweichungen der Grundlinie im einstelligen ppm-Bereich können so zu Umsatz-Unterschieden bis zu 15 % führen. Im Gegensatz zum CO- und C₃H₆-Umsatz, spielt die Katalysatoranordnung in Bezug auf den NO Umsatz bzw. die NO₂-Bildung eine entscheidende Rolle. Wie erwartet, führt die Anordnung (Pd-Einlass|Pt-Auslass) zu einer deutlichen Erhöhung des NO₂/NO_x-Verhältnisses gegenüber der umgekehrten Anordnung, die in dem Bereich von 350 °C ein Maximum von ca. 25 % erreicht.

Während des Heat-Ups mit C₃H₆ erzielt die Anordnung (Pd-Einlass|Pt-Auslass) 50 % CO und C₃H₆ Umsatz bei ca. 17 und 8 °C niedrigeren Temperaturen als die umgekehrte Anordnung. Bei 75 % Umsatz der beiden Schadgaskomponenten erhöht sich der Temperaturunterschied zwischen den beiden Katalysatoranordnungen auf 22 bzw. 20 °C zu Gunsten der (Pd-Einlass|Pt-Auslass) Konfiguration. Folglich ist die (Pd-Einlass|Pt-Auslass)-Katalysatoranordnung für den Standard-Fall, wie für den Heat-Up-Fall mit C₃H₆, zur bevorzugten Technologie.

Zonenkatalysator Simulation

Im letzten Kapitel wurde die (Pd-Einlass|Pt-Auslass)-Anordnung als vielversprechende Zonenkatalysatortechnologie identifiziert. Nun soll die Fähigkeit des DOC-Modells Vorhersagen über das Umsatzverhalten an Zonenkatalysatoren zu treffen untersucht werden. Hierbei wurde das Modell lediglich an die Experimente, die an den einzelnen Technologien (Pd-Katalysator bzw. Pt-Katalysator) gemessen wurden und nicht an die Experimente, die an den Zonentechnologien gemessen wurden, angepasst.

In *Abbildung 36 A) und B)* ist ein Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen aus *Abbildung 35* für die (Pd-Einlass|Pt-Auslass)-Anordnung dargestellt. Die entsprechende Gegenüberstellung von Experiment und Simulation für die die (Pt-Einlass|Pd-Auslass)-Anordnung kann *Abbildung 36 C) und D)* entnommen werden.

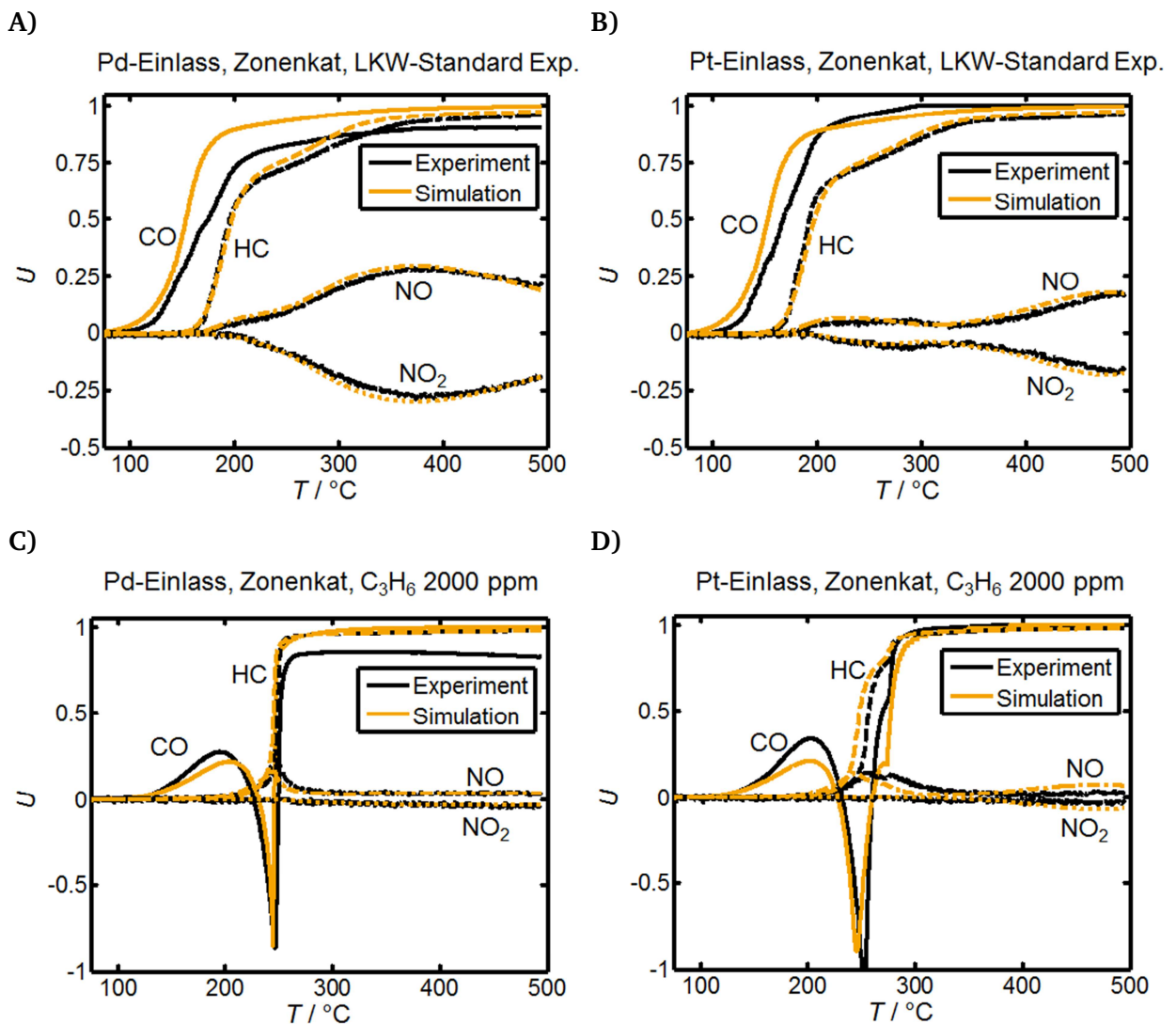


Abbildung 36: Vergleich der experimentellen und der simulierten Schadgasumsätze an einem (Pd-Einlass|Pt-Auslass) und einem (Pt-Einlass|Pd-Auslass) Zonenkatalysator bei verschiedenen Betriebsbedingungen (LKW-Standard A),B) und $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch C),D). Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO_2 wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x -Menge im Feed bezogen.

- **LKW-Standard-Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 50 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
 - **$c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 2000 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
- in 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, bei SV 150000 h^{-1}

Die simulierten Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zum Experiment. Die einzigen stärkeren Abweichungen treten im Fall von CO auf. Hier beträgt der größte Unterschied zwischen gemessenen und simulierten Umsatzwerten im Fall von der (Pd-Einlass|Pt-Auslass)-Anordnung bei 75 % Umsatz 20 °C (siehe Abbildung 36 A)). Bei der reziproken Anordnung tritt die maximale Abweichung ebenfalls bei 75 % CO Umsatz auf und beträgt 15 °C (siehe Abbildung 36 C)).

Da das Modell das Experiment sehr präzise wiedergeben kann, ist zu erwarten, dass es auch zur Bewertung einer optimalen Katalysatoranordnung herangezogen werden kann. Ein Vergleich zwischen den Simulationen der beiden Katalysatoranordnungen ist in Abbildung 37 A) für den Standardfall (Messung 4) und für den Heat-Up Fall mit erhöhter Konzentration an C_3H_6 (Messung 5) dargestellt.

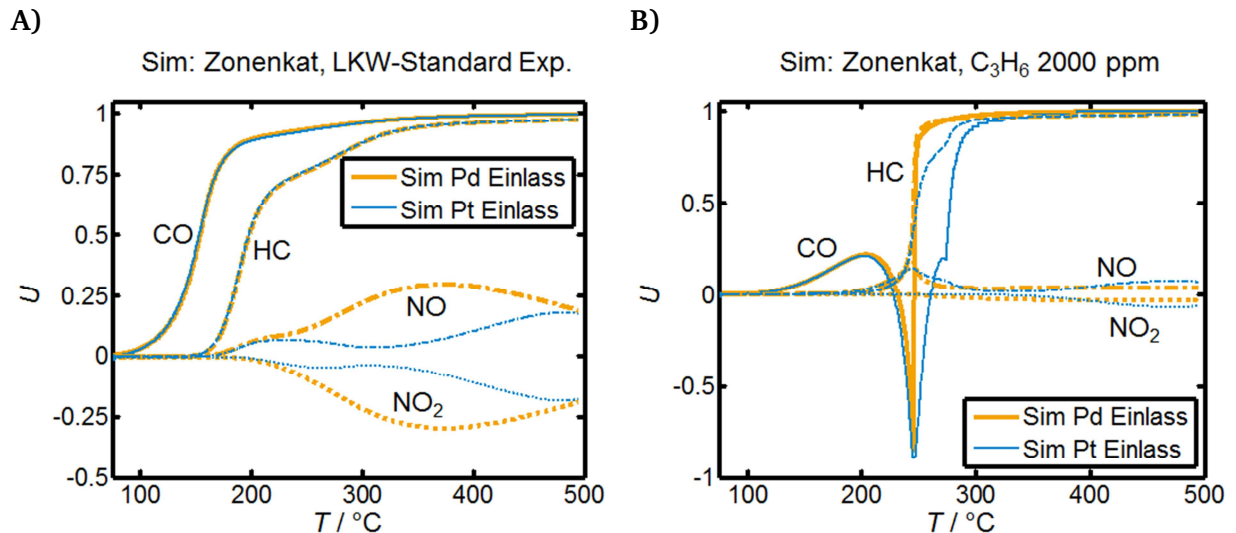


Abbildung 37: Vergleich der Effizienz eines (Pd-Einlass|Pt-Auslass) und eines (Pt-Einlass|Pd-Auslass) Zonenkatalysators anhand der Schadgasumsätze bei verschiedenen Reaktionsbedingungen A) LKW-Standard und B) $c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch. In beiden Fällen war die Pt- bzw. Pd-haltige Region identisch und unterschied sich lediglich in ihrer Positionierung. Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO_2 wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x -Menge im Feed bezogen.

- A) **LKW-Standard-Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 50 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
 - B) **$c(\text{C}_3\text{H}_6)$ hoch Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 2000 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
- in 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, bei SV 150000 h^{-1}

Die Simulation weist für beide Reaktionsbedingungen auf ein günstigeres Umsatzverhalten an der Pd-Einlass/ Pt-Auslass Katalysatoranordnung hin.

Simulationsgestützte Optimierung des Zonenkatalysators

Aus den bisher vorgestellten Ergebnissen sind unter anderem die hohen NO-Umsätze am Pt-Katalysator sowie die niedrige Anspringtemperatur des Pd-Katalysators bei hohen C_3H_6 Konzentrationen bekannt. Die Möglichkeit die positiven Eigenschaften beider Technologien in einem Zonenkatalysator zu kombinieren wurde erarbeitet, wobei die Anordnung (Pd-Einlass|Pt-Auslass) als vielversprechend identifiziert wurde. Nun soll die Möglichkeit betrachtet werden das Modell, welches bisher in der Lage war die experimentellen Ergebnisse präzise wiederzugeben, zu einer möglichen Optimierung der Größenanteile der Pd-haltigen Katalysator-Einlasszone und der Pt-haltigen Katalysator-Auslasszone am Gesamtkatalysator zu nutzen. Hierzu wurden in der Simulation die Längen bzw. Volumenverteilungen der beiden Zonen in einem Monolithen konstanter Länge/Größe wie folgt variiert: Länge(Pd-haltige-Einlassregion)/Länge(Pt-haltige-Auslassregion) = 1/0; 3/1; 1/1; 1/3; 0/1 (siehe hierzu Schema aus Abbildung 38).

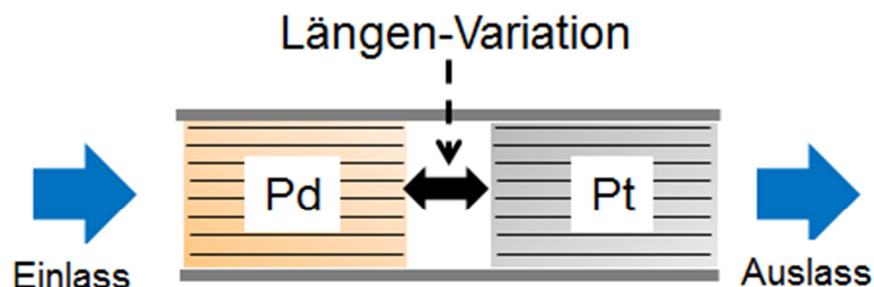


Abbildung 38: Schematische Darstellung der simulierten Längen-/Größenvariationen der Pd-haltigen Einlass- und der Pt-haltigen Auslassregion, des Zonenkatalysators. Die Gesamtlänge/Größe des Zonenkatalysators blieb für alle Simulationen konstant.

In Abbildung 39 sind die simulierten Umsatzkurven von C_3H_6 und NO für die untersuchten Pd/Pt-Zonenlängen während des A) Standardfalls (Messung 4) und des B) Heat-Up-Falls mit C_3H_6 (Messung 5) dargestellt.

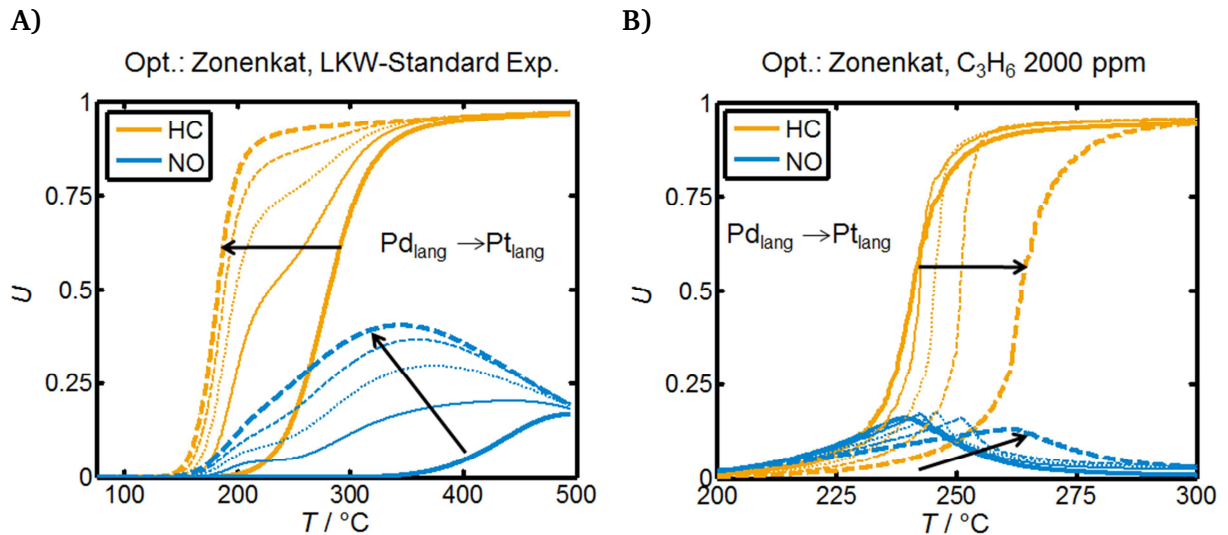


Abbildung 39: Simuliertes Umsatzverhalten von C_3H_6 und NO während zwei Light-Off-Experimenten unter verschiedenen Betriebsbedingungen (A) LKW-Standard und B) $c(C_3H_6)$ hoch an einem (Pd-Einlass|Pt-Auslass) Zonenkatalysatoren mit unterschiedlichen Längen/Größen-Verhältnissen der Pd-haltigen Einlass- und der Pt-haltigen Auslassregion (Pd/Pt: 1/0, 3/1, 3/1, 0/1). Die Gesamtlänge bzw. Größe des Zonen-Katalysators wurde hierbei nicht verändert.

- A) **LKW-Standard-Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 50 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
 - B) **$c(C_3H_6)$ hoch Reaktionsbedingungen:** 60 ppm CO, 2000 ppm C_3H_6 , 400 ppm NO
- in 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, bei SV 150000 h^{-1}

Obwohl die Einzeltechnologien (nur Pd bzw. nur Pt) für ihr spezielles Einsatzgebiet (Heat-Up bzw. Standard-Fall) die besten Ergebnisse liefern, zeigen sie mit deutlichem Abstand die schlechtesten Resultate im jeweils anderen Anwendungsbereich. So findet am Pd-Katalysator bei 350 °C noch keine NO-Oxidation statt, während der Zusatz eines kurzen Pt-beschichteten Zonenabschnitts am Katalysatorauslass (Pd/Pt: 3/1) bereits zu 20 % Umsatz führt. Hierbei verschlechtert sich das Umsatzverhalten während des Heat-Ups, durch das Verkürzen der Pd-haltigen Zone nur marginal (50 % C_3H_6 Umsatz bei weniger als 3 °C höherer Temperatur). Umgekehrt führt, bei gleichbleibender Länge des Gesamt-Katalysators der Einsatz einer kurzen Pd-Zone vor der Pt-Technologie (Pd/Pt: 1/3) lediglich zu einer Abnahme von 4 % NO-Umsatz bei 350 °C, während sich der C_3H_6 -Light-Off, bezogen auf 50 % Umsatz, über 10 °C hin zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Offensichtlich sind die Zonenkatalysatoren im Hinblick auf die Vielfalt der Reaktionsbedingungen den Einzelmetalltechnologien überlegen. Das Modell kann eingesetzt werden, um für spezielle Anforderungen eine optimale



Technologie mit zu entwickeln. So kann das Reaktionsverhalten verschiedener Applikationen unter bestimmten Bedingungen simuliert werden ohne, dass der entsprechende Zonenkatalysator hergestellt und untersucht werden muss.

5. Zusammenfassung

Schadgasemissionen von Kraftfahrzeugen haben einen negativen Einfluss auf die Gesundheit des Menschen und die Umwelt. Sie werden von gesetzlichen Vorgaben wie beispielsweise den EU-Abgasnormen streng reglementiert, wobei jedoch die Bestimmungsmethode der Schadgasemissionen bestimmter Fahrzeugtypen über sogenannte Fahrzyklen spätestens seit dem Abgasskandal im Jahr 2015 in der Kritik steht. Viele Fahrzeuge sind eben genau auf diese Fahrzyklen optimiert und verzeichnen bei anderen Betriebsbedingungen einen enormen Zuwachs an Emissionen.

Die Emissionsrichtlinien, ob rational gewählt oder nicht, versucht man durch den Einsatz verschiedener Katalysatoren und ganzer Katalysatorsysteme einzuhalten. Der Diesel-Oxidations-Katalysator ist hierbei eine Schlüsselkomponente im Abgasnachbehandlungssystem der Dieselfahrzeuge. Die Gesamtheit seiner heterogenen Struktur sowie alle in ihm ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse sind nur schwer zu erfassen. Bedingt durch seine hohe Komplexität trägt die Reaktorsimulation in signifikantem Maße zum Verständnis der Katalysatorwirkungsweise bei und ermöglicht so eine Grundlage für ein rationales Katalysatordesign. Außerdem können über präzise Modelle Aussagen über die Schadgasausstöße bei Betriebsbedingungen der Fahrzeuge getroffen werden, selbst wenn diese in den viel kritisierten Fahrzyklen nicht angefahren werden.

In diesem Kontext befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Erstellung global kinetischer Reaktionsmodelle zur Beschreibung von Diesel-Oxidations-Katalysatoren in PKWs und LKWs. Es wird eruiert auf Grundlage welcher Näherungen die Modelle genaue Vorhersagen über tatsächliche Schadgasumsätze am Fahrzeug treffen, welche Schwächen diese Näherungen beinhalten und in wie weit die entwickelten Modelle zur Optimierung des Katalysatordesigns genutzt werden können. Die Arbeit gliedert sich hierbei in drei Hauptpunkte:

- A) Entwicklung eines präzisen Reaktionsmodells für die Vorhersage des Schadgasumsatzverhaltens an Diesel-Oxidations-Katalysatoren über verschiedene PKW-Fahrzyklen.
- B) Experimentelle Untersuchung eines HC-induzierten Deaktivierungseffektes an Diesel-Oxidations-Katalysatoren und die Bewertung seines Einflusses auf die Bestimmung der kinetischen Modellparameter aus A).
- C) Entwicklung eines Reaktionsmodells zur Vorhersage der Schadgasumsätze an Diesel-Oxidations-Katalysatoren während des Standard-Betriebes und während sogenannter Heat-

Up-Phasen in LKWs mit anschließender modellgestützter Auslegung eines optimierten Katalysatordesigns.

A) Entwicklung eines präzisen Reaktionsmodells für die Vorhersage des Schadgasumsatz-verhaltens an DOCs über verschiedene PKW-Fahrzyklen

Die vorliegende Arbeit nähert sich dem PKW-Diesel-Oxidations-Katalysator aus Sicht des Reaktionstechnikers und versucht, seine Komplexität in ein Reaktionsmodell zu überführen. Dieses Modell basiert hierbei auf einfachen Näherungen und reduziert somit die Vielfältigkeit des Katalysators auf ein beschreib- und berechenbares System. Es wird auf Grundlage eines bereits vorhandenen LKW-Modells erstellt und greift auf in der Literatur beschriebene Reaktionen wie die Speicherung langkettiger Kohlenwasserstoffe an Zeolithen sowie die NO₂-Reduktion durch CO und Kohlenwasserstoffe zu NO zurück. Neben den bereits aus der Literatur bekannten Reaktionen betrachtet das Modell zusätzlich energetisch verschiedene Adsorptionsstellen für langkettige Kohlenwasserstoffe und deren Leerung durch Desorption und Abbrand mit O₂ und NO₂.

In dem Modell wird nur ein Kanal des wabenkörperähnlichen Katalysators als Plug-Flow-Reaktor betrachtet. Es wird vorausgesetzt, dass in allen Kanälen gleiche Reaktionsbedingungen für die Oxidation der Schadgase vorliegen. Stoffübergänge werden hierbei beschrieben, Diffusionsprozesse vernachlässigt.

Die in dem Modell hinterlegten Reaktionen wurden im Detail unter kontrollierten Bedingungen an einem Synthesegasprüfstand untersucht. Hierzu wurde ein Bohrkern aus einem kommerziellen Pt-Pd-Katalysator entnommen und sein Schadgasumsatzverhalten bei verschiedenen Abgaskonzentrationen, Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen gemessen.

Die Kinetik der in dem Modell hinterlegten Reaktionen basiert auf einem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)-Ansatz. Zur Bestimmung der kinetischen Modell-Parameter wurde ein nicht-linearer-kleinste-Quadrate-Solver eingesetzt, der die simulierten Ergebnisse an die unter kontrollierten Bedingungen gemessenen Daten anpasste. Das so parametrisierte Modell ist trotz der eingegangenen Näherungen in der Lage, die Schadgasumsätze von CO, unverbrannten Kohlenwasserstoffen, NO sowie NO₂ über einen Fahrzyklus am Motor präzise vorherzusagen. Es kann eingesetzt werden, um einzelne physikalische und chemische Einflüsse auf das Reaktionsverhalten getrennt voneinander zu betrachten, um Umsätze bei Betriebsbedingungen vorherzusagen, die bisher nicht experimentell bestimmt wurden und um aufwändige Fahrzeugtests zu ersetzen. Es bildet eine

Schnittstelle zwischen kontrollierten Laborbedingungen und unkontrollierten Bedingungen am Fahrzeug.

Das Modell erweitert den aktuellen Stand der Wissenschaft und Technik um:

- die Berücksichtigung mehrerer energetisch verschiedener Adsorptionsstellen des HC-Speichers.
- die Beschreibung verschiedener Leerungsszenarien des HC-Speichers durch Desorption, aber auch Reaktionen mit O_2 und NO_2 .
- die Möglichkeit einer präzisen Simulation der Schadgasumsätze über ganze Fahrzyklen auf alleiniger Basis von Laborergebnissen. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die Abschätzung des Verhältnisses von lang- und kurzketigen HC-Spezies im Abgas durch Bestimmung des HC-Durchbruches bei niedrigen Temperaturen des Fahrzyklus.

B) Experimentelle Untersuchung eines HC-induzierten Deaktivierungseffektes an Diesel-Oxidations-Katalysatoren und die Bewertung seines Einflusses auf die Bestimmung der kinetischen Modellparameter aus A)

Bei der Untersuchung der Schadgasumsätze an dem Bohrkern des Pt-Pd-Katalysators wurde unter kontrollierten Laborbedingungen ein reversibler Deaktivierungseffekt beobachtet, der den Verlauf der Umsatzkurven in erheblichem Maße beeinflusste. Folglich verfälschte diese Deaktivierung auch die determinierten kinetischen Parameter des LHHW-Modells. Berechnen LHHW-Modelle doch den Schadgasumsatz lediglich als Funktion der Schadgaskonzentration und Temperatur, nicht aber als Funktion der Katalysatorvorgeschichte.

Im Zuge einer genauen experimentellen Untersuchung des Effektes konnte die Deaktivierung Rückständen des im Schadgas enthaltenen Propens auf der Katalysatoroberfläche zugesprochen werden. Die deaktivierende Wirkung der HC-Intermediate wurden erstmals von Abedi et al.^[Abe2012] an Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren beobachtet, aber nicht weitergehend untersucht.

Neben der Ursachenfindung für die Deaktivierung gaben die durchgeführten Experimente Aufschluss darüber, an welchen Abschnitten typischer zur Modellbedatung herangezogener Light-Off/Light-Down-Zyklen, HC-Intermediate gebildet und an welchen sie von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Es konnten Aussagen über Reaktivierungsmechanismen (Abbrand der HC-Intermediate bzw. Desorption), nach denen die Katalysatoraktivität wieder vollständig hergestellt werden kann, getroffen werden. Zudem war es möglich, Anhaltspunkte zu generieren, wie unterschiedliche Reaktionsbedingungen

den Deaktivierungseffekt beeinflussen. Der Einfluss der Heizrampe auf die Katalysatoreffektivität kann dabei als entscheidende Information betrachtet werden, spielt diese doch bei allen typischen zur Katalysator-Aktivitäts-Bestimmung herangezogenen Light-Off-Experimenten eine signifikante Rolle.

Eine Simulation des Effektes zur Visualisierung der Deaktivierung sowie eine Bewertung des Einflusses der Deaktivierung auf die Bestimmung der kinetischen Parameter von traditionellen LHHW-Modellen runden das Kapitel ab. Der wissenschaftliche Beitrag dieses Abschnitts der Arbeit liegt in:

- der detaillierten Untersuchung des HC-induzierten Deaktivierungseffektes an Diesel-Oxidations-Katalysatoren.
- der erstmaligen Beschreibung dieser Deaktivierung an kommerziellen Katalysatoren.
- der Untersuchung des Einflusses verschiedener Reaktionsbedingungen auf den Deaktivierungseffekt.
- den Aussagen über den Ablauf der Katalysator-Reaktivierung (durch Desorption bzw. Abbrand der Intermediate).
- der Bewertung des Einflusses des Effektes auf die Bestimmung der kinetischen Parameter von LHHW-Modellen.

C) Entwicklung eines Reaktionsmodells zur Vorhersage der Schadgasumsätze an Diesel-Oxidations-Katalysatoren während des Standard Betriebes und während sogenannter Heat-Up-Phasen in LKWs mit anschließender modellgestützter Auslegung eines optimierten Katalysatordesigns.

Ein Sonderbetriebszustand für Diesel-Oxidations-Katalysatoren stellt der sogenannte Heat-Up zur DPF-Regeneration dar. Die durch die verstärkte Treibstoffeindosierung bedingten hohen Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen im Abgas lassen Reaktionen im Diesel-Oxidations-Katalysator zum Tragen kommen, die während standardisierter Fahrzyklen vernachlässigbar sind und in herkömmlichen Reaktionsmodellen nicht berücksichtigt werden. So müssen zum Beispiel nur während eines Heat-Ups Partial-Oxidationen der Kohlenwasserstoffe und unterschiedliche HC-Spezies im LKW-Abgas berücksichtigt werden.

Anhand von Forschungs-Katalysatoren (rein Pt bzw. rein Pd auf Al_2O_3) wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation die entsprechenden Reaktionen unter kontrollierten Laborbedingungen am Synthesegasprüfstand identifiziert und weitergehend untersucht. Anschließend wurden sie in das LKW-Modell, das bereits als Ausgangspunkt für das in A)

beschriebene PKW-Modell diene und bisher nur zur Beschreibung von LKW-Fahrzyklen genutzt werden konnte, überführt.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigten der Pt- sowie der Pd-Katalysator verschiedene Stärken. So erwies sich der Pt-Katalysator unter Standard-Bedingungen (Fahrzyklus) als besonders geeignet, NO mit hohen Umsatzraten zu NO₂ zu oxidieren, während der Pd-Katalysator unter Heat-Up-Bedingungen ($c(\text{C}_3\text{H}_6)$ erhöht) bereits bei niedrigen Temperaturen C₃H₆ in signifikantem Maß umsetzte.

Um bei stark variierenden Reaktionsbedingungen, zum einen während standardisierter Fahrzyklen und zum anderen während des Heat-Ups, möglichst hohe Schadgasumsätze zu erzielen, wurde die Wirkungsweise eines Zonenkatalysators untersucht. Der Zonenkatalysator setzte sich aus einem Stück Pd/Al₂O₃ und einem Stück Pt/Al₂O₃ zusammen. Wobei sich die Anordnung Pd-Einlass/ Pt-Auslass als am effektivsten erwies. Das Modell, dessen Parameter nur durch Anpassung an die Umsatzkurven der einzelnen Katalysatortechnologien bestimmt wurden, konnte auch das Umsatzverhalten des Zonenkatalysators präzise beschreiben. Es wurde abschließend für eine modellbasierte Optimierung des Zonen-Katalysators eingesetzt. Hierbei wurden die Längenverhältnisse der Pd-haltigen Katalysatoreinlass und der Pt-haltigen Auslassregion variiert, um für verschiedene Betriebsbedingungen gewünschte Schadgasumsätze zu erhalten. Eine experimentelle Studie für eine ideale Längenverteilung war auf Grund der Genauigkeit der Modellvorhersage nicht mehr nötig.

Die Erkenntnisse aus diesem Abschnitt der Arbeit erweitern den aktuellen Stand der Forschung um:

- die Identifikation und Beschreibung von Reaktionen, die unter Heat-Up-Bedingungen im Diesel-Oxidations-Katalysator zum Tragen kommen.
- die Simulation der besagten Reaktionen mittels eines LHHW-Reaktionsmodells.
- die Bewertung des Einsatzes eines Zonenkatalysators auf die Schadgasumsätze während des Normalbetriebes oder während der Heat-Up-Phasen eines Fahrzeuges.
- Die modellbasierte Auslegung eines Zonenkatalysators für möglichst hohe Schadgasumsätze.

Zusammenfassend wurde im Zuge der Arbeit ein Simulationsmodell für PKW-Diesel-Oxidations-Katalysatoren entwickelt, das verschiedene Fahrzyklen, die am Motor gemessen wurden, korrekt vorhersagen konnte. Die kinetischen Modellparameter wurden dabei ausnahmslos über Experimente unter kontrollierten Laborbedingungen bestimmt. Ein HC-

induzierter Deaktivierungseffekt, der zur Verfälschung eben dieser kinetischen Parameter beitrug, wurde im Detail untersucht und sein Einfluss auf die Parameterbestimmung bewertet. Abschließend konnte durch ein Modell, dessen kinetische Größen für zwei verschiedene Katalysatortypen bestimmt wurden, ein Zonenkatalysator mit optimiertem Design für verschiedene LKW-Betriebsbedingungen ausgelegt werden.

6. English Summary

Vehicle emissions have a negative impact on human health and the environment. They are regulated by laws like the EU-emission standards. The applied investigation methods for the determination of the amount of emitted pollutants via driving cycles have been criticized since the emission scandal in 2015. Many vehicles are precisely optimized for such driving cycles and show a significant increase of emissions as engines operating conditions change.

By the application of single catalysts or whole exhaust gas after treatment systems automotive manufactures try to comply with the regulations. The diesel oxidation catalyst (DOC) is a key component in the after treatment system of diesel vehicles. The complexity of its heterogeneous structure as well as the chemical and physical processes occurring in its honeycomb channels are hard to capture. Reactor simulation supplies a better understanding of the function of such complex devices and provides the basis of a rational catalyst design. Besides this, precise models can provide statements about emissions at vehicle operating conditions, which are not tested in a driving cycle themselves.

The submitted thesis reports the development of global kinetic reaction models for the simulation of DOCs in light and heavy duty vehicles. It assesses which approximations are valid to supply founded predictions of vehicle emissions, which weaknesses such approximations suffer of and how the developed models can help to optimize the catalyst design. The thesis is structured into three main topics:

- A) Development of a precise reaction model for the prediction of pollutant conversion in DOCs during light-duty driving cycles.
- B) The experimental investigation of a HC-induced deactivation effect in DOCs and the assessment of its influence on the determination of the kinetic parameters of A).
- C) The development of a reaction model for the prediction of pollutant conversion at DOCs during standard and so called heat up phases in heavy duty vehicles, followed by a model optimized catalyst design.

A) Development of a precise reaction model for the prediction of pollutant conversion in DOCs during light-duty driving cycles

The thesis tries to convert the complexity of a light-duty DOC in a reaction model. The model is based on assumptions and reduces the catalysts diverseness on a computable system. It is built up on the basis of an already established heavy duty model and takes reactions into account which have been described in the literature. Such reactions are e.g. the absorption of long chained hydrocarbons at zeolites and the oxidation of CO and CH-species by NO₂. Except the already established reactions, the model takes also into account the energetically diverse adsorption sites for the long chained HCs and the zeolite's clearance by desorption and combustion.

The model regards only one channel of the honeycomb reactor as a plug flow reactor, assuming that all channels provide equal reaction conditions. Material transfer is computed, diffusion processes are neglected.

The reactions implemented into the model were investigated under controlled laboratory conditions at a test bench. For this purpose a drill core was taken from a commercial Pd-Pt-catalyst. The pollutant conversion at the drill core was investigated at different gas concentrations, space velocities and temperatures.

The kinetic equations of the corresponding reactions are based on a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)-approach. For the determination of the kinetic parameters a nonlinear least square solver was applied, which fitted the simulated data to the measured ones from the test bench.

The model is capable to predict precisely the conversion of CO, unburned HCs, NO, NO₂ over an engine's driving cycle. It can be applied to assess different chemical and physical influences on the reaction behavior independent of each other, to predict pollutant conversion at driving conditions, which have not been tested so far and to substitute time consuming vehicle tests. It poses an interface between controlled laboratory and uncontrolled vehicle conditions.

The model advances the current state of the art by:

- Taking into account energetically diverse adsorption sites at the HC-storage.
- The description of different clearance mechanisms of the HC-storage device like desorption and reaction.

-
- The simulation of pollutant conversion over whole driving cycles based only on controlled lab experiments (only exception: estimation of the ratio of long and short chained HC-species)

B) The experimental investigation of a HC-induced deactivation effect in DOCs and the assessment of its influence on the determination of the kinetic parameters of A)

Investigating the Pd-Pt catalyst drill core under controlled laboratory conditions a reversible deactivation effect was observed, which significantly influenced the pollutant ignition curves. As a logical consequence the effect corrupted the model's kinetic parameters, for reason that LHHW models compute the pollutant conversion only as a function of temperature and pollutant concentration and not as a function of the catalyst's history.

Investigating the effect experimentally, the deactivation could be ascribed to HC intermediates of the propene present in the pollutant gas. The influence of HC intermediates was firstly reported by Abedi et al.^[Abe2012] who observed a deactivation at Pt/Al₂O₃ catalyst but not further investigated the effect.

Apart from finding the cause of the deactivation effect, the performed experiments gave insight at which regions of typical ignition/extinction cycles, that are standardly used for the determination of kinetic parameters, HC intermediates are formed and where they are removed from the catalyst's surface. It was pointed out which mechanisms (combustion and desorption) resulted in a complete catalyst reactivation and how different reaction conditions influenced the deactivation effect. As different heating ramps are standardly applied for the assessment of catalyst's activities, their influence of the catalyst activity themselves can be regarded as crucial information. The chapter ends with the simulation of the effect for visualization purposes and an assessment of its influence on the determination of LHHW-model's kinetic parameters.

The academic contribution of this section is:

- Detailed investigation of the HC-induced deactivation effect at DOCs.
- First description of the effect at a commercial catalyst.
- Investigation of the influence of different reaction conditions on the deactivation effect.
- The first report about the effect on a commercial catalyst.
- Statements about the catalyst's reactivation mechanisms (desorption and combustion).

-
- The Assessment of the effect's influence on the determination of LHHW-model kinetic parameters.

C) The development of a reaction model for the prediction of pollutant conversion at DOCs during standard and so called heat up phases in heavy duty vehicles, followed by a model optimized catalyst design

A special operation condition of a DOC is the so called heat-up, which is used for DPF regeneration. The high amount of dosed fuel causes reactions, which can be neglected during standard driving cycles and are therefore not taken into account in traditional global kinetic models. Thus only during a heat-up phase partial oxidations of hydrocarbons and different HC species have to be considered at heavy duty DOCs.

Applying research catalysts (Pt and Pd only on Al_2O_3) the mentioned reactions were identified and investigated under controlled laboratory conditions at a test bench. Following this, they were implemented into the heavy duty kinetic model, which already provided the basis of the light duty model in A).

During the investigation different strength could be identified for the two catalysts. Thus the Pt-catalyst converted extremely well NO during standard reaction conditions (driving cycles), while the Pd-catalyst converted high amount of C_3H_6 at lower temperatures when pollutant concentrations were high (heat up).

To reach high pollutant conversion rates during varying reaction conditions (heat ups and standard driving cycles), the function of zoned catalysts was investigated. The zoned catalyst was set up by one piece of Pt/ Al_2O_3 and one piece of Pd/ Al_2O_3 , whereas the set up Pd inlet- Pt outlet showed the most promising results.

The model, which parameters were fitted only to the conversion curves of the single research catalysts, could precisely predict the pollutant reaction behavior in the zoned catalyst. It was finally used for a model based optimization of the zoned catalyst, while the ratio of the catalyst's inlet (Pd) and outlet (Pt) region was varied. An experimental optimization was not necessary anymore, due to the model's precision.

The results of this section of the submitted thesis advance the current state of the art by:

- The identification and description of reactions, which take place in DOCs during heat up phases.

-
- The simulation of these reactions by a LHHW reaction model.
 - The assessment of zoned catalysts for pollutant conversion during standard and heat-up driving conditions.
 - The model based optimization of a zoned catalyst for high pollutant conversion rates.

Summarizing the results of the submitted thesis a simulation model for light-duty DOCs was developed, capable to predict vehicle emissions over different driving cycles. The necessary kinetic parameters were determined under controlled laboratory conditions. A HC induced deactivation effect, that corrupted these kinetic parameters was investigated in detail and its significance was assessed. Finally an optimized zoned catalyst design was computed for pollutant conversion at different driving conditions by a model.

7. Ausblick

Das im Rahmen der Dissertation entwickelte PKW-Modell ist in der Lage Schadgasumsätze an Fahrzeugen korrekt vorherzusagen. Für die Bestimmung der kinetischen Modellparameter reichten Messungen unter kontrollierten Bedingungen am Synthesegas-Prüfstand im Labor aus. Prinzipiell kann über das PKW-Modell eine Prognose über den Schadgasumsatz am Fahrzeug getroffen werden, ohne dass der entsprechende Motor gestartet werden muss.

Diese Tatsache ist äußerst wichtig. Zurzeit werden die Schadstoffausstöße verschiedener Fahrzeugklassen über definierte Fahrzyklen bestimmt^[Dem2012,Ach2011,Sch2005]. Diese Fahrzyklen stehen wie bereits erwähnt in der Kritik, da sie kaum den tatsächlichen Betrieb eines Wagens abbilden^[And2006,Hoa2016] und da viele Fahrzeuge eben genau so ausgelegt sind, nur während typischer Fahrzyklen möglichst wenig Emissionen zu emittieren. Mittels des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Reaktionsmodells können zügig Prognosen über Schadgasumsätze der Fahrzeuge unter verschiedenen Betriebsbedingungen getroffen werden, auch wenn diese nicht innerhalb eines Fahrzyklus angesteuert werden.

Obwohl das PKW-Modell präzise Schadgas-Umsätze vorhersagen kann, basiert es auf einer Vielzahl von Näherungen. Eine entscheidende Schwachstelle in den Näherungen ist der im Modell hinterlegte LHHW-Mechanismus. Dieser berechnet den Schadgas-Umsatz lediglich als Funktion der Temperatur und der Schadgaskonzentration, nicht aber als Funktion der Katalysatorvorgeschichte. Die nun durchgeführten Untersuchungen zur Charakterisierung des HC-induzierten Deaktivierungseffektes zeigten jedoch, dass eben diese Katalysatorvorgeschichte einen entscheidenden Einfluss auf die Schadgas-Umsatzkurven an den Katalysatoren hat. Möchte man ein präzises Reaktions-Modell erstellen, muss man sich des Ausmaßes dieses Effektes bewusst sein.

Auch die Bestimmung der Katalysator-Leistungsfähigkeit, die häufig über typische Light-Off/Light-Down-Experimente erfolgt, ist gegenüber der HC-induzierten Deaktivierung anfällig. Ohne ein fundiertes Wissen über den Effekt können auf der Basis kontrollierter Labor-Experimente nur schwerlich legitime Aussagen zur Katalysator-Performance getroffen werden.

Für die untersuchten Forschungskatalysatoren (Pd bzw. Pt auf Al_2O_3) wurden präzise Reaktionsmodelle entwickelt, die den Schadgasumsatz während eines Heat-Ups wiedergeben konnten. Diese Reaktionsmodelle wurden genutzt, um für einen Zonenkatalysator, der aus den beiden Forschungskatalysatoren zusammengesetzt war, eine modellbasierte Katalysatordesignoptimierung durchzuführen. Der Anspruch hierbei war, dass der Zonenkatalysator während Standard-Betriebsbedingungen, aber auch während eines Heat-Ups, möglichst gute Umsätze erzielte.

In Zukunft könnten Zonenkatalysatoren auch für kommerzielle Technologien unter Zuhilfenahme von Reaktionsmodellen optimiert werden. So würden leistungsfähige Katalysatoren für den Markt ausgelegt, ohne dass eine Vielzahl verschiedener Katalysatorbausteine in mühevoller Kleinarbeit experimentell untersucht werden müssten.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

ASC	Ammoniak-Schlupf-Katalysator (engl. Ammonia Slip Catalyst)
cDPF	katalysierender Diesel-Partikel-Filter (engl. catalyzed Diesel Particulate Filter)
DOC	Diesel-Oxidations-Katalysator (engl. Diesel Oxidation Catalyst)
DPF	Diesel-Partikel-Filter (engl. Diesel Particulate Filter)
EMG	Edelmetallgehalt
EMV	Edelmetallverhältnis
HC	Kohlenwasserstoffen (engl. Hydrocarbons)
LD	Light-Down (Abkühlen im Schadgas)
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Mechanismus zur Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen)
LKW	Lastkraftwagen
LO	Light-Off (Hochheizen im Schadgas, TPO)
MFC	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
NEDC	New-European-Driving-Cycle (Fahrzyklus zur Bewertung von PKW-Emissionen)
NSC	NO _x -Speicher-Katalysator (engl. NO _x Storage Catalyst)
PKW	Personenkraftwagen
PM	Partickelmasse (Ruß), (engl. particulate matter)
SCR	Selektive-Katalytische-Reduktion (engl. Selective Catalytical Reduction)
sDPF	selektiver Diesel-Partikel-Filter (engl. selective Diesel Particulate Filter)
WHTC	Worldwide-Harmonized-Light-Vehicle-Test-Cycle (Fahrzyklus zur Bewertung von LKW-Emissionen)
WLTC	World-Harmonized-Transient-Cycle (Fahrzyklus zur Bewertung von PKW-Emissionen)

Indizes

A	Komponente A
B	Komponente B
ads	Adsorption
des	Desorption
eq	Gleichgewicht (Reaktion)
G	Gas
SG	Schadgas
WC	Washcoat

Element Symbole/ Summenformeln

Al_2O_3	Aluminiumoxid
C_3H_6	Propen
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	n-Dodecan
CO	Kohlenstoffmonooxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2O	Wasser
N_2	Stickstoff
NO	Stickstoffmonooxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickstoffoxide (Überbegriff: $\text{NO} + \text{NO}_2$)
O_2	Sauerstoff
Pd	Palladium
Pt	Platin

Griechische Symbole

α	Wärmeübergangskoeffizient
β	Stoffübergangskoeffizient
θ	Bedeckungsgrad
ν	Stöchiometrischer Faktor
ρ	Dichte
τ	Verweilzeit

Lateinische Symbole

A	Präexponentieller Faktor
A_1^*	Aktivzentrum 1
A_2^*	Aktivzentrum 2
c_p	spezifische Wärmekapazität
d_H	hydraulischer Durchmesser
EA	Aktivierungsenergie
G1	Inhibierungsterm1
G2	Inhibierungsterm2
ΔH_{ads}	Adsorptionsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
SV	Raumgeschwindigkeit (engl. Space Velocity)
t	Zeit
T	Temperatur

Tref	Referenztemperatur (450 K)
U	Umsatz
Y	Gasphasenkonzentration (die häufig verwendete Größe „ppm“ bezieht sich auf die Volumenanteile des Schadgases an dem Gesamtgasstrom)
Zeol1_	Zeolith-Adsorptionsstelle 1
Zeol2_	Zeolith-Adsorptionsstelle 2

Literaturverzeichnis

- Abe2012 A. Abedi, R. Hayes, M. Votsmeier, W. Epling, *Catalysis letters* **2012**, 142(8), 930-935.
- Abe2013 A. Abedi, J. Luo, W. Epling, *Catalysis today* **2013**, 207, 220-226.
- Abe2014 A. Abedi, W. Epling, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53(14), 5692-5700.
- Adw2012 S. Al-Adwani, J. Soares, W. Epling, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51(19), 6672-6679.
- Ach2011 H. Achour, J. Carton, A. Olabi, *Applied energy* **2011**, 88(5), 1957-1964.
- Ada1996 K. Adams, J. Cavataio, T. Sale, W. Rimkus, R. Hammerle, SAE Technical Paper **1996**, No. 962049.
- Aeu2008 Amtsblatt der europäischen Union **2008**/C 182/08.
- Aha2009 W. Ahamd, *Applied Surface Science* **2009**, 255(21), 8831-8835.
- And2004 M. André, Report INRETS-LTE 0411, **2004**.
- And2006 J. Andersson, M. Antonsson, L. Eurenium, E. Olsson, M. Skoglundh, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 72, 71–81.
- And2006_2 M. André, R. Joumard, R. Vidon, P. Tassel, P. Perret, *Atmospheric Environment* **2006**, 40(31), 5944-5953.
- Arv2016 A. Arvajová, P. Kocí, V. Schmeißer, M. Weibel, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 181, 644–650.
- Atk2004 P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie* **2004**, S 896
- Atk2004_2 P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie* **2004**, S 1015-1016
- Nis2016 Nist Chemical Webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> **2016**
- Azi2015 M. Azis, X. Auvray, L. Olsson, D. Creaser, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 179, 542-550.
- Bae2008 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie: Lehrbuch* **2008**, S73-74
- Bae2008_2 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie: Lehrbuch* **2008**, S69
- Ban2012 B. Bandl-Konrad B., M. Weibel, B. Krutzsch, A. Massner, U. Gärtner, FAD Konferenz Dresden Präsentation: Realabgasuntersuchungen und detaillierte experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von CO auf die NO₂-Bildung 2012
- Bar2009 T. Barlow, S. Latham, I McGrae, A reference book of driving cycle, Published Project report PPR354, TRL Limited, 2009.
- Chi2012 H. Chiang, Y. Lai, S. Chang, *Atmospheric environment* **2012**, 47, 399-406.
- Cle1996 J. Clerc, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 10, 99-115
- Dem2012 J. Demuynck, D. Bosteels, M. De Paepe, C. Favre, J. May, S. Verhelst, *Energy Policy* **2012**, 49, 234-242.

- Die2012 ECOpoint Inc., <http://www.dieselnet.com/>, **2012**
- Dub2016 H. Dubbe, F. Bühner, G. Eigenberger, U. Nieken, *Emission Control Science and Technology* **2016**, 1-8.
- Eic2011 F. Eichhorn, AMAi60 zur Emissionsmessung von Verbrennungsmotoren (Motor und Rollenprüfstände) **2011**
- Eth2015 J. Etheridge, T. Watling, A. Izzard, M. Paterson, *SAE International Journal of Engines* **2015**, 8 (2015-01-1053), 1283-1299.
- Get2009 R. Getman, W. Schneider, A. Smeltz, W. Delgass, F. Ribeiro, *Physical review letters* **2009**, 102(7), 076101.
- Gut2007 A. Guthenke, D. Chatterjee, M. Weibel, B. Krutzsch, P. Koci, M. Marek, I. Nova, E. Tronconi, *Advances in Chemical Engineering* **2007**, 33, 103-211
- Hau2009 W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 93(1), 22-29.
- Hau2009_2 W. Hauptmann, Promotionsarbeit: Modellierung von Dieseloxydationskatalysatoren **2009**
- Hau2012 K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 123, 107-116.
- Hau2013 K. Hauff, H. Dubbe, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 129, 273-281.
- Hau2013_2 K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52(25), 8399-8409.
- Han2008 M. Han, D. Assanis, S. Bohac, *Journal of Automobile Engineering* **2008**, 222(9), 1705-1716.
- Hec2001 R. Heck, R. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221(1), 443-457.
- Her2016 M. Herrmann, S. Malmberg, A. Drochner, H. Vogel, R. Hayes, M. Votsmeier, *Emission Control Science and Technology* **2016**, 1-7.
- Hoa2016 J. Hoard, *Emission Control Science and Technology* **2016**, 1-4.
- Iza2015 IZASC, <http://izasc.ethz.ch> (2015)
- Jab2014 M. Jabłońska, A. Gimeno, A. Węgrzyn, L. Chmielarz, *Acta Geodynamica et Geomaterialia* **2014**, 11(2), 175-186.
- Kar2011 X. Karatzas, J. Dawody, A. Grant, E. Svensson, L. Pettersson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 101(3), 226-238.
- Kat2007 S. Katare, J. Patterson, P. Laing, *SAE Technical Paper* **2007**, (No. 2007-01-3984).
- Kol1997 G. Koltsakis, A. Stamatelos, *Progress in Energy and Combustion Science* **1997**, 23(1), 1-39.
- Kol2014 G. Koltsakis, OPTICAT Presentation: Design of engine after treatment systems using optimum combination of catalytic coatings **2014**
- Lin2002 A. Lin, *Ocean Engineering* **2002**, 29(11), 1327-1341.
- Lop2014 M. Lopes, L. Serrano, I. Ribeiro, P. Cascão, N. Pires, S. Rafael, O. Nielsen, *Atmospheric Environment* **2014**, 84, 339-348.

- Lot2015 A. Lothongkum, P. Sethapokin, P. Ouraipryvan, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, 25, 288-294.
- Mat2004 S. Matsumoto, *Catalysis Today* 2004, 90(3), 183-190.
- Mes2010 A. Meshari, W. Epling, *Catalysis Today* 2010, 151(3), 347-353.
- Mra2013 D. Mracek, P. Koci, M. Marek, Presentation :Dodecane conversion in heavy-duty Diesel oxidation catalyst **2013**
- Nel2008 P. Nelson, A. Tibbett, S. Day, *Atmospheric Environment* **2008**, 42(21), 5291-5303.
- Nia2016 P. Nelson, A. Tibbett, S. Day, *Atmospheric Environment* **2008**, 42(21), 5291-5303.
- Nod2007 NIST Chemistry Webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Oh1982 S. Oh, J. Cavendish, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1982**, 21, 29-37.
- Oic2011 OICA, production-statistics, <http://oica.net/category/production-statistics>, (2011)
- Opi2015 B. Opitz, Promotionsarbeit: Simulation katalytisch aktiver Partikelfilter für die Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen: Reaktionstechnische Untersuchungen von Stoff- und Wärmetransportefekten im Filter-Reaktor **2015**
- Opi2015_2 B. Opitz, M. Bendrich, A. Drochner, H. Vogel, R. Hayes, J. Forbes, M. Votsmeier, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 264, 936-944.
- Pan2006 A. Pandya, Masterarbeit, University of Alberta, Edmonton 2006.
- Pih2014 J. Pihl, S.Daw, Präsentation: NH₃ storage isotherms: a path toward better models of NH₃ storage on zeolite SCR catalyst **2014**
- Raj2015 R. Raj, M. Harold, V. Balakotaiah, *Chemical Engineering Journal* **2015**, 281, 322-333.
- Ram2012 K. Ramanathan, C. Koch, S. Oh, *Chemical engineering journal* **2012**, 207, 175-194.
- Rau2005 S. Rauch, H. Hemond, C. Barbante, M. Owari, G. Morrison, B. Peucker-Ehrenbr, U. Wass, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8159
- Res2005 I. Reşitoğlu, K. Altinişik, A. Keskin, *Clean Technologies and Environmental Policy* 2015, 17(1), 15-27.
- Rus2011 A. Russell, C. Henry, N. Currier, A. Yezerets, W. Epling, *Applied Catalysis A: General* **2011**, 397, 272-284
- Sie96 S. Siemund, J. Leclerc, D. Schweich, M. Prigent, F. Castagna, *Chemical Engineering Science* **1996**, 51, 3709-3720.
- Ste1994 T. Sterner, *Economic Policies for Sustainable Development*, Springer-Verlag **1994**
- Sam2008 C. Sampara, E. Bissett, D. Assanis, *Chemical Engineering Science* **2008**, 63(21), 5179-5192.
- Sch2005 I. Schifter, L. Diaz, R. Rodriguez, E. Lopez-Salinas, *Environmental technology*

- 2005**, 26(2), 145-154.
- Sch2012 A. Scheuer, W. Hauptmann, A. Drochner, J. Gieshoff, H. Vogel, M. Votsmeier, *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 111, 445-455.
- Son2016 O. Sonntag, T. Genschow, A. Newman, I. Tingay, G. Smedler, Patent: Application Number: DE102015112465A, **2016**
- Sha2015 B. Shakya, B. Sukumar, Y. López-De Jesús, P. Markatou, *SAE International Journal of Engines* **2015**, 8(2015-01-1052), 1271-1282.
- Ste2001 H. Steven, Final Report: Development of a Worldwide Harmonised Heavy-duty Engine Emissions Test Cycle, ECE-GRPE WHDC Working Group, 2001.
- Tao2010 L. Tao, E. Garnsey, D. Probertand, T. Ridgman, *R&D Management* **2010**, Vol. 40, 154-168.
- Tou2011 P. Tournonias, G. Koltsakis, *International Journal of Engine Research* **2011**, 12(3), 238-251.
- Tw2011 M. Twigg, *Catalysis Today* 2011, 163, 33-41
- Umi2016 Umicore, Database: ISAAX-X, Driving Cycles
- Vog2004 H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie: Grundlage Verfahrenstechnischer Anlagen* 2004, S84.
- Vog2004_2 H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie: Grundlage Verfahrenstechnischer Anlagen* 2004, S95.
- Vol1973 S. Voltz, C. Morgan, D. Liederman, S. Jacob, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1973, 12(4), 294-301.
- Wan2007 G. Wang, P. Mukherjee, C. Wang, *Electrochimica Acta* **2007**, 52(22), 6367-6377.
- Wan2015 J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, *Catalysis Reviews* **2015**, 57(1), 79-144.
- War2010 A. K. Binder, *Ward's Automotive Yearbook 2012*, Wards Communications, **2010**
- Wat2012 T. Watling, M. Ahmadinejad, M. ȚuȚuianu, A. Johansson, M. Paterson, *SAE International Journal of Engines* **2012**, 5(2012-01-1286), 1420-1442.
- Wes1994 R. Westerholm, K. Egeback, *Environmental health perspectives* **1994**, 102(Suppl 4), 13.
- Zhe2004 M. Zheng, T. Graham, J. Hawley, *Energy conversion and management* **2004**, 45.6, 883-900.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der weltweiten Automobilproduktion seit 1900 (inklusive LKW und Busse). ^[War2010]	1 -
Abbildung 1.2: Entwicklung der jährlichen Kraftstoffdurchschnittspreise seit 1998. ^[ADA2011]	3 -
Abbildung 1.3: Darstellung optimistischer und pessimistischer Prognosen der Wachstumsraten von Fahrzeugen mit Hybrid-Antriebssystemen und rein elektrischen Antriebssystemen.. ^[Spu2012]	4 -
Abbildung 1: Graphische Darstellung der weltweiten Automobilproduktion seit 1900 (inklusive LKW und Busse) ^[War2010]	10 -
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines typischen Diesel-Abgasnachbehandlungssystems bestehend aus einem Diesel-Oxidations-Katalysator (DOC), Diesel-Partikel-Filter (DPF) und einem Katalysator zur Reduktion der NO _x -Spezies (SCR). Modifikationen dieses Aufbaus existieren.	18 -
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Zonenkatalysators mit Pd-haltiger Einlass und Pt-haltiger Auslassregion. Diese Art des Zonenkatalysators wurde auch im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet.	18 -
Abbildung 4: Darstellung der Vor-DOC gemessenen Temperaturprofile eines A) NEDCs und eines B) WHTCs. NEDCs werden zur Bewertung von PKW-Abgaswerten herangezogen, während WHTCs eine entsprechende Bewertung für LKWs ermöglichen. Die höhere durchschnittliche Temperatur des WHTCs im Vergleich zum NEDC ist deutlich zu erkennen.	20 -
Abbildung 5: Umsatz von 450 ppm NO während zwei aufeinanderfolgende Light-Off/Light-Down-Experimente in 6 vol% O ₂ und N ₂ als Füllgas bei einer Raumgeschwindigkeit von 25000 h ⁻¹ ^[Hau2009] . Die Grafik veranschaulicht die inverse NO-Umsatz-Hysterese die durch Pt-Oxidation mittels NO ₂ bei hohen und PtO _x -Reduktionen mittels NO bei niedrigen Temperaturen verursacht wird. Das Pt, das zu Beginn des Light-Offs vermehrt elementar vorliegt, bildet im Vergleich zu dem PtO _x , welches zu Beginn des Light-Downs vermehrt vorliegt die aktivere katalytische Komponente.....	28 -
Abbildung 6: Demonstration der HC-induzierten Deaktivierung an Pt/Al ₂ O ₃ anhand eines Wechsels von einer normalen zu einer inversen Hysterese mit steigendem C ₃ H ₆ /CO Verhältnis. Der Theorie nach bilden sich die HC-Intermediate während oder nach dem	

Light-Off und führen zu einem deaktivierten Zustand des Katalysators während des Light-Downs. Die Light-Off- und Light-Down-Kurven sind in A) für CO und in B) für C ₃ H ₆ dargestellt ^[Abe2012] .	- 29 -
Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Prüfstands. Von den Fahrzyklen abgesehen wurden alle im Rahmen der Dissertation erbrachten Messungen an dieser Anlage aufgezeichnet.	- 32 -
Abbildung 8: Schematischer Temperaturverlauf zweier aufeinanderfolgender Light-Off/Light-Down-Experimente nach einer Konditionierungsphase. Dieser Experimenttyp wurde standardmäßig zur Bestimmung der Schadgasumsätze an DOCs im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet.	- 34 -
Abbildung 9: Präsentation eines NEDC-Fahrzyklus, der an einem Umicore-Motorenprüfstand zur Bestimmung von PKW-Abgaswerten aufgezeichnet wurde. Die über den Fahrzyklus gemessenen dynamischen* und kumulierten** Vor-DOC bzw. Nach-DOC Emissionen sind für CO (A) & B)), NO (C) & D)) und HC (E & F)) dargestellt. Die VorKat-Temperatur sowie die Raumgeschwindigkeit sind in G) bzw. H) hinterlegt. Besonders die NO und HC Emissionen sollen unterstreichen, dass die im LKW-Modell hinterlegten Reaktionen nicht ausreichen, um einen Fahrzyklus für PKWs abzubilden.	- 46 -
Abbildung 10: Vergleich der experimentellen und simulierten Schadgasumsätze von CO, C ₃ H ₆ , NO und NO ₂ während des zweiten Light-Offs (siehe Rampe 2 in A)). Die Gegenüberstellung der Umsatzkurven (B) wurde zur Demonstration der Wiedergabefähigkeit des experimentellen Umsatzverhaltens durch das PKW-DOC-Modell durchgeführt. Die Modellparameter wurden hierzu an die Experimente angepasst.	- 49 -
Abbildung 11: Untersuchung des C ₁₂ H ₂₆ -Speicherverhaltens des zeolithhaltigen DOCs (Katalysator 1). Die schematische Darstellung des Temperaturprofils für die isothermen Speicher-Experimente sowie für die oxidative Vorbehandlung des Katalysators sind in A) gegeben. Die Ergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsexperimente bei 100, 150, 200 und 250 °C können B) entnommen werden.	- 51 -
Abbildung 12: Vergleich der experimentellen mit den durch das PKW-DOC-Modell simulierten Ergebnissen aus Abbildung 11. Im ersten Fall erfolgte die Modell-Parameter-Optimierung an die experimentellen Daten unter der Annahme, dass alle Adsorptionszentren energetisch gleichwertig wären; im zweiten Fall wurden zwei verschiedene Arten von Adsorptionszentren im Modell hinterlegt.	- 52 -

- Abbildung 13: Simulation der gemessenen Schadgasumsätze von CO, C₁₂H₂₆, NO und NO₂ während des in A) dargestellten Temperaturschemas mittels des PKW-DOC-Modells. Dem Light-Off ging eine oxidative Vorbehandlung sowie eine 1000 s lange Haltezeit zur C₁₂H₂₆-Adsorption bei 100 °C voraus. Die experimentellen und simulierten Schadgasumsätze während des Light-Offs sind in B) miteinander verglichen. - 55 -
- Abbildung 14: Simulation der Schadgasumsätze während eines NEDC-Fahrzyklus mittels des PKW-DOC-Modells. Alle kinetischen Parameter des Modells wurden mittels der bisher beschriebenen Experimente unter kontrollierten Reaktionsbedingungen an Prüfstand 20 bestimmt. - 57 -
- Abbildung 15: Darstellung der Light-Off-Kurven zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen für verschiedene Reaktionsbedingungen. A) Temperaturschema der Versuchsdurchführung, B) erste und zweite CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurve bei einer hohen Schadgaskonzentration sowie C) erste und zweite CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurve bei einer niedrigen Schadgaskonzentration. - 60 -
- Abbildung 16: Demonstration des HC-induzierten Deaktivierungsphänomens. Eine schematische Temperaturrampe für drei aufeinander folgende Light-Off/Light-Down-Zyklen inklusive der oxidativen Vorbehandlung ist in A) dargestellt. Die drei CO- und C₃H₆-Light-Off-Kurven sind in B) bzw. C) abgebildet. Die für die Messungen eingestellten Reaktionsbedingungen werden in Bezug auf diesen Abschnitt (HC-induzierte Deaktivierung) als Standard-Reaktionsbedingungen bezeichnet. - 61 -
- Abbildung 17: Demonstration der Reaktivierungsmöglichkeit des Katalysators. Nach einer oxidativen Vorbehandlung des Katalysators bei 400 °C wurden zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen unter Standard Bedingungen durchgeführt, um den Katalysator zu deaktivieren. Anschließend wurde der Katalysator bei 160 °C oxidativ rekonditioniert, um ihn zu reaktivieren bevor zwei weitere Light-Off/Light-Down-Zyklen durchgeführt wurden. Eine schematische Temperaturrampe für das Experiment ist in A) zu finden. Die Light-Off-Kurven für CO sind in B) und für C₃H₆ in C) dargestellt. - 65 -
- Abbildung 18: Der Effekt verschiedener Vorbehandlungen auf die CO-Light-Off-Kurven bei einer SV von 30000 h⁻¹ und bei 90000 h⁻¹. A) repräsentiert die CO-Light-Off-Kurven bei der niedrigeren Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung (schwarz, 1. LO, SV_{niedrig}-SV_{niedrig}), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, SV_{niedrig}-SV_{niedrig}) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO SV_{hoch}-SV_{niedrig}). B) repräsentiert die Light-Off-Kurven bei einer hohen Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung

(schwarz, 1. LO, SV_{hoch} - SV_{hoch}), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, $SV_{niedrig}$ - SV_{hoch}) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO SV_{hoch} - SV_{hoch}).	- 71 -
Abbildung 19: Vergleich dreier CO- A) und C_3H_6 - B) Light-Off-Kurven, die bei einer Heizrampe von 0,1, 1, und 10 K/min aufgezeichnet wurden. Diese Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss der Heizrampe auf die Light-Off-Kurven zu untersuchen. Eine verstärkte Verschiebung der Light-Off-Kurven hin zu höheren Temperaturen, lässt auf eine erhöhte Anzahl an abgelagerten HC-Intermediaten auf der Katalysatoroberfläche schließen. ...	- 72 -
Abbildung 20: Deaktivierungsexperiment bei einer konstanten Temperatur, um die Dynamik des Effektes zu zeigen und um den unter den gegebenen Reaktionsbedingungen höchsten Grad der Deaktivierung zu erhalten. Das Katalysatoreinlass-Temperaturprofil sowie die CO- und C_3H_6 -Umsätze während der 2500 s langen Deaktivierungsperiode bei einer Temperatur von 138 °C, gefolgt von einem Light-Down und einem regulären Light-Off sind der Abbildung zu entnehmen.	- 74 -
Abbildung 21: Vergleich der CO-Light-Off-Kurven nach dem Deaktivierungsexperiment aus Abbildung 20, mit den stationären Umsätzen nach den Deaktivierungspulsen aus Abbildung 22 und den Light-Off-Kurven des Standard-Experiments (siehe Abbildung 16) für A) eine Raumgeschwindigkeit von 30000 h ⁻¹ und B) einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h ⁻¹	- 75 -
Abbildung 22: Transientes Deaktivierungsexperiment bei verschiedenen Temperaturen auf der C_3H_6 -Light-Off-Kurve, um die Deaktivierung bei verschiedenen Umsätzen zu untersuchen. Die Temperaturrampen sowie die CO- und C_3H_6 -Umsätze während den 2500 s langen Deaktivierungspulsen, denen eine regenerative Heizrampe in einer oxidativen schadgasfreien Gasmischung vorausging, sind in A) für eine SV von 30000 h ⁻¹ und in B) für eine SV von 90000 h ⁻¹ dargestellt.	- 76 -
Abbildung 23: Simulation des Standard-Experiments aus Abbildung 16. Die Temperatur-Rampe für drei aufeinanderfolgende Light-Off/Light-Down-Zyklen sowie der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) ist in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Light-Off-Kurven kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden.	- 80 -
Abbildung 24: Simulierte axiale Profile für den Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* und die Konzentration von C_3H_6 in der Gasphase während verschiedener Stadien des ersten Light-	

Offs (A), des ersten, zweiten und dritten Light-Downs B), sowie des zweiten und dritten Light-Offs (C) für das Standard-Experiment (siehe Abbildung 16).	82 -
Abbildung 25: Simulation der Kreuzexperimente $SV_{niedrig}-SV_{niedrig}$ und $SV_{hoch}-SV_{niedrig}$ (90000 h^{-1} - 30000 h^{-1}). Die Temperaturrampen, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die Schadgasumsätze von CO und C_3H_6 sind in A) für das $SV_{niedrig}-SV_{niedrig}$ -Experiment gegen die Zeit aufgetragen. Eine entsprechende Auftragung für das $SV_{hoch}-SV_{niedrig}$ -Experiment ist in B) dargestellt. Eine Gegenüberstellung der ersten und zweiten CO-Light-Off-Kurve des $SV_{niedrig}-SV_{niedrig}$ -Experimentes, sowie der zweiten Light-Off-Kurve des $SV_{hoch}-SV_{niedrig}$ -Experimentes ist in C) gegeben. Das Simulationsergebnis für die zweite Light-Off-Kurve des $SV_{hoch}-SV_{niedrig}$ -Experimentes ist ebenfalls eingezeichnet.	84 -
Abbildung 26: Simulation der Light-Off-Experimente mit unterschiedlichen Heizrampen. Die simulierten Anteile an blockierten Aktivzentren A_2^* (durchschnittlicher Wert über einen Kanal) ist in A) für drei Light-Off-Experimente mit den Heizrampen 10 K/min, 1 K/min und 0,1 K/min dargestellt. Von den Rampengeschwindigkeiten abgesehen, herrschten Standard-Bedingungen (Vergleich Abbildung 16). Eine Gegenüberstellung der experimentellen und simulierten Light-Off-Kurven ist in B) für CO und in C) für C_3H_6 dargestellt.	86 -
Abbildung 27: Simulation des transienten Deaktivierungsexperimentes bei 138 °C für 2500 s. Die Temperatur-Rampe für das Deaktivierungsexperiment, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die CO und C_3H_6 -Umsätze sind in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen der nach der Deaktivierungsphase gemessenen und simulierten Light-Off-Kurve kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenzwerte eingezeichnet.	88 -
Abbildung 28: Simulation des transienten Deaktivierungsexperimentes bei 100 °C für 2500 s. Die Temperatur-Rampe für das Deaktivierungsexperiment, der simulierte Anteil an blockierten Aktivzentren A_2^* (Durchschnittswert über einen Kanal) sowie die CO und C_3H_6 -Umsätze sind in A) gegeben. Ein Vergleich zwischen der nach der Deaktivierungsphase gemessenen und simulierten Light-Off-Kurve kann B) für CO und C) für C_3H_6 entnommen werden. Hierbei sind die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes als Referenzwerte eingezeichnet.	89 -

Abbildung 29: Demonstration des Einflusses des HC-induzierten-Deaktivierungseffektes auf die Bestimmung der kinetischen Modellparameter. Hierzu erfolgte ein Vergleich der experimentellen Schadgas-Umsätze während eines kontinuierlichen Hochheizens in einem Gasgemisch definierter Zusammensetzung (2. Light-Off, siehe hierzu Temperatur-Schema aus A)) und während der Eindosierung des gleichen schadgashaltigen Gasgemisches auf bestimmten Temperaturplateaus (siehe entsprechendes Temperatur-Schema in B)). Die Messungen wurden bei einer niedrigen SV (30000 h^{-1}) und einer hohen SV (60000 h^{-1}) durchgeführt. Die nach den beiden Methoden erzielten Schadgas-Umsätze sind für die niedrige SV in C) und für die hohe SV) in D) gegenübergestellt.	- 91 -
Abbildung 30: Darstellung des Einflusses des HC-induzierten-Deaktivierungseffektes auf die Modellparameter des PKW-DOC-Modells. Hierzu wurden die experimentellen dynamischen und kumulierten Nach-DOC-Emissionen von CO (A) & B)), NO (C) & D)) und HC (E & F)) über einen NEDC Fahrzyklus mittels des LO-bedateten- und mittels des Puls-bedateten-Modells nachsimuliert. Die Simulationsergebnisse beider Modelle, die sich lediglich in der Bestimmungsmethode ihrer kinetischen Parameter unterscheiden, sind mit den experimentellen Werten verglichen.	- 94 -
Abbildung 31: Darstellung des Einflusses des HC-induzierten Deaktivierungseffektes auf die Modellparameter des PKW-DOC-Modells. Hierzu wurden die experimentellen dynamischen und kumulierten Nach-DOC-Emissionen von CO (A) & B)), NO (C) & D)) und HC (E & F)) über einen WLTC-Fahrzyklus mittels des LO-bedateten- und mittels des Puls-bedateten-Modells nachsimuliert. Die Simulationsergebnisse beider Modelle, die sich lediglich in der Bestimmungsmethode ihrer kinetischen Parameter unterscheiden, sind mit den experimentellen Werten verglichen. Es gilt zu beachten, dass sich der WLTC nicht nur in der Schadgaszusammensetzung, sondern auch in im Vor-DOC-Temperatur-Profil sowie der auftretenden Raumgeschwindigkeiten deutlich vom NEDC unterscheidet (siehe G und H).	- 96 -
Abbildung 32: Vergleich der Schadgasumsätze während des ersten und des zweiten Light-Offs an Forschungs-Katalysatoren unter LKW-Standard-Bedingungen*, um deren Anfälligkeit gegenüber dem HC-induzierten Deaktivierungseffekt zu überprüfen. Eine schematische Darstellung des Temperaturprofils der durchgeführten Experimente ist in A) hinterlegt. Die an einem Pd-Katalysator gemessenen Umsatzkurven von CO, C_3H_6 , NO und NO_2 sind in B) dargestellt. Die an einem Pt-Katalysator gemessenen Umsatzkurven können C) entnommen werden.	- 100 -

Abbildung 33: Auftragung der Schadgasumsätze während des zweiten Light-Offs zweier Light-Off/Light-Down-Zyklen an einem Pd- und einem Pt-Katalysator. Die Experimente wurden durchgeführt um die Stärken und Schwächen der beiden Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (LKW-Standard A),B); $c(C_3H_6)$ hoch C),D) und $c(C_{12}H_{26})$ hoch E), F)) zu bestimmen. Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen. - 104 -

Abbildung 34: Vergleich der experimentellen und der simulierten Schadgasumsätze an einem Pd- und einem Pt-Katalysator bei verschiedenen Betriebsbedingungen (LKW-Standard A), B)); $c(C_3H_6)$ hoch C), D) und $c(C_{12}H_{26})$ hoch E), F)). Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen. Im Falle der $c(C_{12}H_{26})$ hoch Messungen (E) und F)) wurden die Umsatzraten der C₁₂H₂₆-Partialoxidationen (siehe Reaktion 4.4.11 und 4.4.13) in die Abbildung eingefügt. - 107 -

Abbildung 35: Vergleich der Effizienz zweier Zonenkatalysatoren. Der erste Zonenkatalysator war in seiner vorderen Hälfte Pd-haltig und in der hinteren Hälfte Pt-haltig (Pd-Einlass|Pt-Auslass). Für den zweiten Zonenkatalysator wurde die Anordnung gedreht (Pt-Einlass|Pd-Auslass). In beiden Fällen war die Pt- bzw. Pd-haltige Region identisch und unterschied sich lediglich in ihrer Positionierung. Die Schadgasumsatzkurven von CO, C₃H₆, NO und NO₂ die unter LKW-Standard-Reaktionsbedingungen an den beiden Zonenkatalysatoren gemessen wurden sind in A) dargestellt. Eine entsprechende Abbildung der Umsatzkurven, die während $c(C_3H_6)$ hoch Bedingungen gemessen wurden kann B) entnommen werden. - 110 -

Abbildung 36: Vergleich der experimentellen und der simulierten Schadgasumsätze an einem (Pd-Einlass|Pt-Auslass) und einem (Pt-Einlass|Pd-Auslass) Zonenkatalysator bei verschiedenen Betriebsbedingungen (LKW-Standard A),B) und $c(C_3H_6)$ hoch C),D). Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen. - 112 -

Abbildung 37: Vergleich der Effizienz eines (Pd-Einlass|Pt-Auslass) und eines (Pt-Einlass|Pd-Auslass) Zonenkatalysators anhand der Schadgasumsätze bei verschiedenen Reaktionsbedingungen A) LKW-Standard und B) $c(C_3H_6)$ hoch. In beiden Fällen war die Pt- bzw. Pd-haltige Region identisch und unterschied sich lediglich in ihrer Positionierung. Der Umsatz bzw. die Bildung von NO und NO₂ wurde bei allen Messungen auf die gesamte NO_x-Menge im Feed bezogen. - 113 -

Abbildung 38: Schematische Darstellung der simulierten Längen-/Größenvariationen der Pd-haltigen Einlass- und der Pt-haltigen Auslassregion, des Zonenkatalysators. Die Gesamtlänge/Größe des Zonenkatalysators blieb für alle Simulationen konstant. - 113 -

Abbildung 39: Simuliertes Umsatzverhalten von C_3H_6 und NO während zwei Light-Off-Experimenten unter verschiedenen Betriebsbedingungen (A) LKW-Standard und B) $c(C_3H_6)$ hoch an einem (Pd-Einlass|Pt-Auslass) Zonenkatalysatoren mit unterschiedlichen Längen/Größen-Verhältnissen der Pd-haltigen Einlass- und der Pt-haltigen Auslassregion (Pd/Pt: 1/0, 3/1, 3/1, 0/1). Die Gesamtlänge bzw. Größe des Zonen-Katalysators wurde hierbei nicht verändert. - 114 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: EU-Abgasnormen für PKW. ^[Die2011]	2 -
Tabelle 1: EU-Abgasnormen für PKWs ^[Die2011]	11 -
Tabelle 2: Auflistung und Beschreibung der untersuchten Katalysatoren.....	31 -
Tabelle 3: Im LKW-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.	38 -
Tabelle 4: Im PKW-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.	40 -
Tabelle 5: Im Deaktivierungs-Modell implizierte Reaktionen und ihre Ratengleichungen.	41 -
Tabelle 6: Eigenschaften von PKW- und LKW-Abgasen bzw. Abgasnachbehandlungssystemen ^[Wat2012,Ada1996]	44 -
Tabelle 7: Schwächen des LKW-Modells einen PKW-Fahrzyklus korrekt wiederzugeben. Die Feststellung erfolgt mittels eines NEDC-Fahrzyklus aus Abbildung 8.....	47 -
Tabelle 8: Durchgeführte Messungen zur Bedatung des kinetischen PKW-DOC-Modells.	48 -
Tabelle 9: Reaktionsbedingungen für die beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen aus Abbildung 14.-	60 -
Tabelle 10: Benötigte Temperatur für 50 % CO Umsatz während des ersten, zweiten und dritten Hochheizens dreier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Experimente. Die Experimente wurden analog zu dem Temperaturschema aus Abbildung 15 A einmal in Abwesenheit von C_3H_6 , einmal in Abwesenheit von NO und einmal in Abwesenheit von C_3H_6 und NO durchgeführt.*	63 -
Tabelle 11: Effizienz der Regenerierung bei verschiedenen Temperaturen. Die Experimente wurden analog zu dem in Abbildung 16 A) dargestellten Ablauf durchgeführt. Die Tabelle beinhaltet die Light-Off Temperatur für 50 % CO-Umsatz während des dritten Light-Off (reaktiviert) als eine Funktion der Temperatur und der Zeit. Als Referenz wurden 130 °C während des ersten Light-Offs (aktiviert) und 140 °C während des zweiten Light-Offs (deaktiviert) benötigt um den entsprechenden Umsatz zu erhalten.	66 -
Tabelle 12: Benötigte Temperatur für 25, 50 und 75 % CO-Umsatz für drei Light-Down-Experimente nach dem Hochheizen in einer schadgasfreien oxidativen Atmosphäre (1), einem Standard-Light-Off (2) und einem Standard-Light-Off mit anschließender Haltezeit von 2500 s (3).....	68 -
Tabelle 13: Darstellung des Einflusses von Raumgeschwindigkeit und CO-Konzentration auf den HC- induzierten Deaktivierungseffekt. Die Tabelle beinhaltet die benötigten Temperaturen für das Erreichen von 50 % CO-Umsatz während des ersten und zweiten Light-Offs. Alle	

Experimente folgten dem Ablauf der ersten zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen von Abbildung 15, wobei lediglich die CO Konzentration und die Raumgeschwindigkeit verändert wurden. SV_{hoch} : $SV=90000h^{-1}$ (standard $30000 h^{-1}$), CO_{hoch} : $Y_{CO}= 500 ppm$ (standard $250 ppm$), $CO_{niedrig} = 50 ppm$.*	- 69 -
Tabelle 14: Annahmen über den HC-induzierten Deaktivierungseffekt und deren experi-mentelle Grundlage.	- 77 -
Tabelle 15: Reaktionen im pseudo-mechanistischem Modell.	- 79 -
Tabelle 16: durchgeführte Messungen zur Bewertung des Pd- und des Pt-Katalysators sowie zur Bedatung des kinetischen DOC-Modells.	- 102 -
Tabelle 17: Auflistung der benötigten Temperaturen für 50 % CO- und HC-Umsatz sowie die maximale während des LOs erzielte Ausbeute an NO_2 , für die Messungen 4 (Standard), 5 ($c(C_3H_6)$ hoch) und 7 ($c(C_{12}H_{26})$ hoch) (siehe Abbildung 32)	- 104 -

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel bedanken, der es mir ermöglichte, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Martin Votsmeier, der die Arbeit von Seiten der Umicore AG & Co. KG betreute und mir mit guten Ratschlägen zur Seite stand.

Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. Alfons Drochner meinen Dank aussprechen. Er vermittelte mir die Projektkooperation mit der Firma Umicore und unterstützte mich ebenfalls mit seinem Rat.

Mein besonderer Dank gilt den Laboranten Thomas Bickert, Armin Wagner und Björn Diekenberger, die mich sehr freundlich in die Gemeinschaft des Labors 203 aufnahmen, mich stets unterstützen und mir häufig unter großen Anstrengungen das Durchführen meiner Messungen ermöglichten.

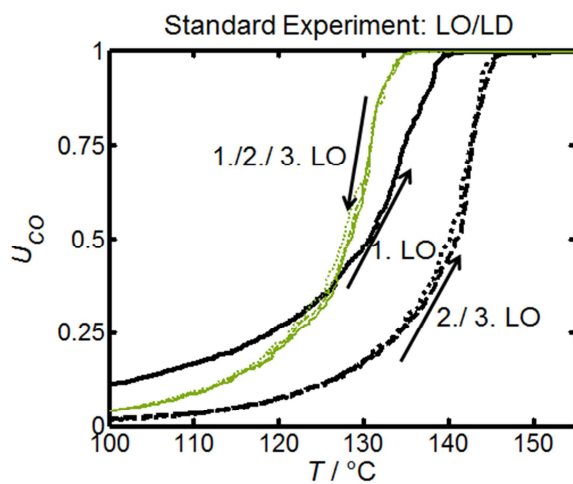
Zum Schluss möchte ich noch allen weiteren netten Menschen danken, die mich beim Anfertigen der Arbeit unterstützen, sei es durch fachspezifische Diskussionen im Fall von Benjamin Betz oder das seitenweise Korrekturlesen der Arbeit durch meine Freundin sowie meine Eltern.

Anhang

Ergänzungen zum Abschnitt: HC-induzierte Deaktivierung

Zusatz zu Abbildung 16: CO- und C₃H₆-Light-Off- und Light-Down-Kurven des Standard-Experimentes (drei aufeinander folgende Light-Off/Light-Down-Zyklen bis 160 °C in einer definierten Schadgaszusammensetzung). In Abbildung 16 wurden nur die Light-Off-Kurven dargestellt.

A)



B)

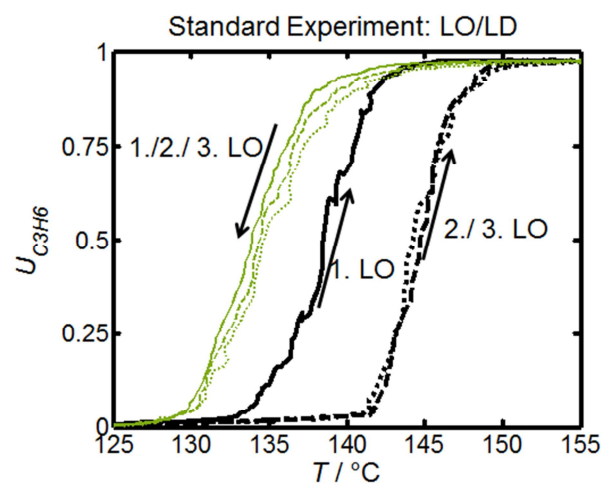


Abbildung 1Z: Vergleich des A) CO- und B) C₃H₆-Umsatzes während dreier Light-Off/Light-Down-Zyklen unter Standard-Reaktionsbedingungen. Die angewendete Temperaturrampe entspricht der Darstellung aus Abbildung 16 A).

Standard-Reaktionsbedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Zusatz zu Tabelle 10: Darstellung der CO-Light-Off-Kurven dreier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen in der Standard-Gasmischung, wobei in einem Fall C_3H_6 , in einem anderen Fall NO und in einem dritten Fall NO und C_3H_6 nicht in den Feed-Strom eindosiert wurden.

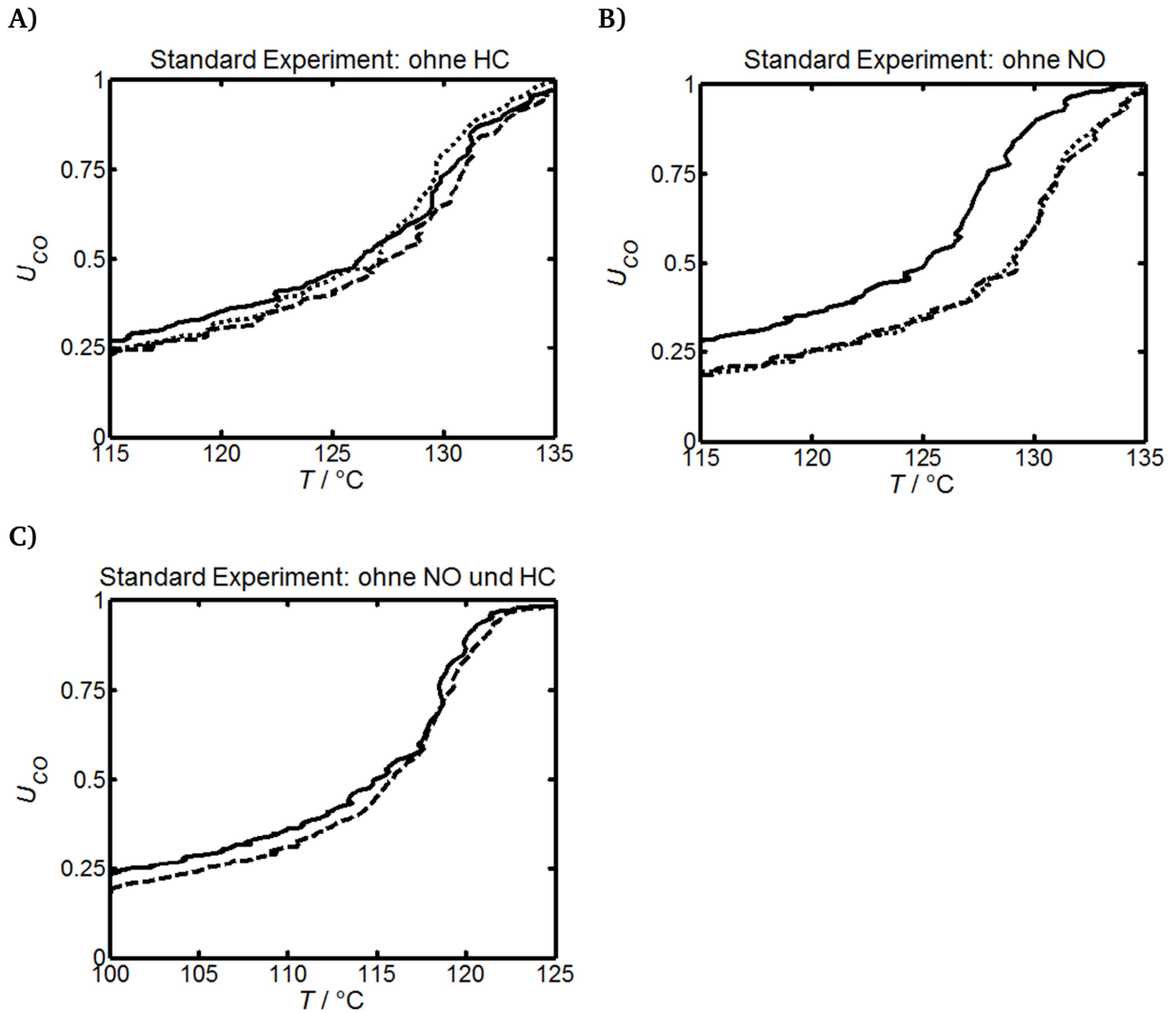


Abbildung 2Z: Vergleich dreier CO-Light-Off-Kurven, die während drei aufeinander folgenden Light-Off/Light-Down-Zyklen in Abwesenheit von A) C_3H_6 , B) NO und C) C_3H_6 und NO gemessen wurden. Mit Ausnahme der fehlenden Schadgaskomponenten herrschten während allen Experimenten Standard Reaktionsbedingungen. Vor jeder Light-Off/Light-Down-Serie wurde der Katalysator bei 400 °C oxidativ konditioniert.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

*Im Fall des Experimentes mit lediglich CO-im Schadgas wurden nur zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen durchgeführt.

Zusatz zu *Tabelle 11*: Reaktivierung bei verschiedenen Temperaturen in einer oxidativen Gasmischung und in N₂. In der *Tabelle 1Z* sind die C₃H₆-Umsätze dargestellt (die CO-Umsätze waren bereits in *Tabelle 11* abgebildet).

Tabelle 1Z: Effizienz der Regenerierung bei verschiedenen Temperaturen. Die Experimente wurden analog zu dem in Abbildung 17 A) dargestellten Ablauf durchgeführt. Die Tabelle beinhaltet die Light-Off Temperatur für 50 % C₃H₆-Umsatz während des dritten Light-Off (reaktiviert) als eine Funktion der Temperatur und der Zeit. Als Referenz wurden 137 °C während des ersten Light-Offs (aktiviert) und 144,5 °C während des zweiten Light-Offs (deaktiviert) benötigt um den entsprechenden Umsatz zu erhalten.

Konditionierung	Oxidative	N ₂
	T / °C	T / °C
160 °C, 300s	137	137
140 °C, 3600s	-	138
130 °C, 200s	-	141.5
130 °C, 3600s	-	141.5
120 °C, 3600s	138	144.5
110 °C, 3600s	137	-
100 °C, 3600s	138	-
75 °C, 3600s	139	144.5
75 °C, 1000s	139	144.5

Zusatz zu *Tabelle 12*: Light-Down-Verhalten nach verschiedenen Vorbehandlungen des Katalysators: dargestellt anhand des C_3H_6 -Umsatzes (der CO Umsatz wurde bereits in *Tabelle 12* dargestellt).

Tabelle 2Z: benötigte Temperatur für 25, 50 und 75 % C_3H_6 -Umsatz für drei Light-Down-Experimente nach dem Hochheizen in einer schadgasfreien oxidativen Atmosphäre (1), einem Standard-Light-Off (2) und einem Standard-Light-Off mit anschließender Haltezeit von 2500 s (3).

Messung	T _{25%}	T _{50%} /°C	T _{75%} /°C
Nach Hochheizen in N ₂	131	133.5	136
Nach Hochheizen in der Reaktionsmischung	131.5	134.5	137.5
Nach Hochheizen in der Reaktionsmischung mit anschließender Haltezeit von 2500 s.	131	134	137.5

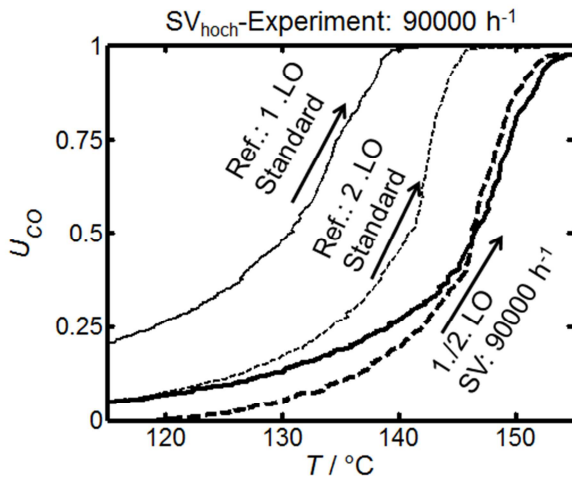
Zusatz zu *Tabelle 13*: Darstellung des Einflusses einer erhöhten CO-Konzentration und Raumgeschwindigkeit auf den Deaktivierungseffekt anhand des C_3H_6 -Umsatzes. (Der Einfluss dieser Parameter auf den Deaktivierungseffekt wurde in *Tabelle 13* anhand des CO-Umsatzes gezeigt)

Tabelle 3Z: Darstellung des Einflusses von Raumgeschwindigkeit und CO-Konzentration auf den HC-induzierten Deaktivierungseffekt. Die Tabelle beinhaltet die benötigte Temperatur für das Erreichen von 50 % C_3H_6 -Umsatz während des ersten und zweiten Light-Offs. Alle Experimente folgten dem Ablauf der ersten zwei Light-Off/Light-Down-Zyklen von Abbildung 16, wobei lediglich die CO Konzentration und die Raumgeschwindigkeit verändert wurden. SV_{hoch} : $SV = 90000\ h^{-1}$ (Standard $30000\ h^{-1}$), CO_{hoch} : $Y_{CO} = 500\ ppm$ (standard $250\ ppm$), $CO_{niedrig} = 50\ ppm$.

C_3H_6	Standard	SV hoch	CO hoch	SV hoch, CO niedrig
1. LO T _{50%} /°C	137	151.5	156	143
2. LO T _{50%} /°C	144	150.5	156.5	149
T /°C	7	1	0.5	6

Zusatz zu *Tabelle 13*: Darstellung der CO und C₃H₆-Light-Off-Kurven. In *Tabelle 13* bzw. 13 Z, wurden die Daten für 25, 50 und 75 % Schadgasumsatz dargestellt.

A)



B)

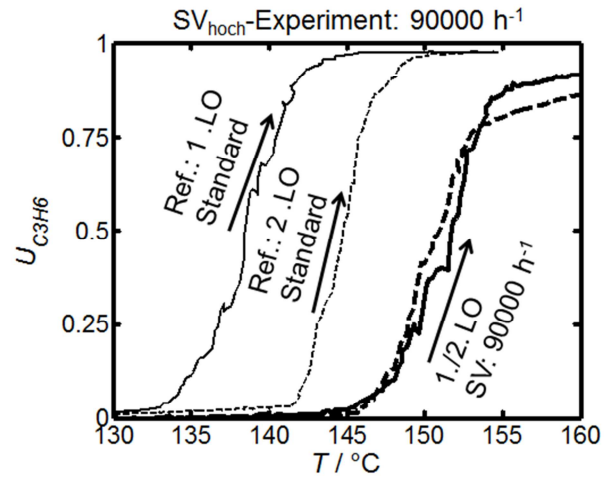
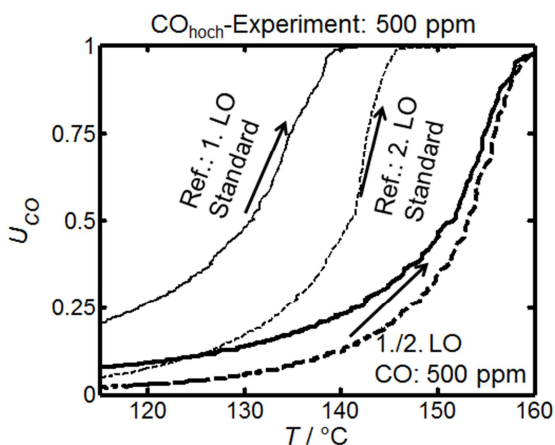


Abbildung 3Z: Vergleich der CO- a) und C₃H₆- b) Light-Off-Kurven, die während zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen einmal unter Standard-Bedingungen und einmal unter den gleichen Bedingungen aber einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h⁻¹ aufgezeichnet wurden. Die Experimente wurden durchgeführt um den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das Deaktivierungsphänomen zu untersuchen. Dem ersten der beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen ging für beide Raumgeschwindigkeiten jeweils eine oxidative Konditionierungsphase voraus.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

A)



B)

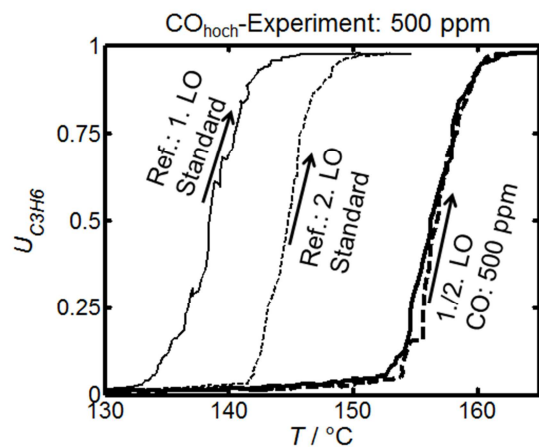


Abbildung 4Z: Vergleich der CO- a) und C₃H₆- b) Light-Off-Kurven, die während zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen einmal unter Standard-Bedingungen und einmal unter den gleichen Bedingungen aber einer verdoppelten CO-Konzentration (500 ppm) aufgezeichnet wurden. Die Experimente wurden durchgeführt um den Einfluss der Schadgaskonzentration auf das Deaktivierungsphänomen zu untersuchen. Dem ersten der beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen ging für beide CO-Konzentrationen jeweils eine oxidative Konditionierungsphase voraus.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

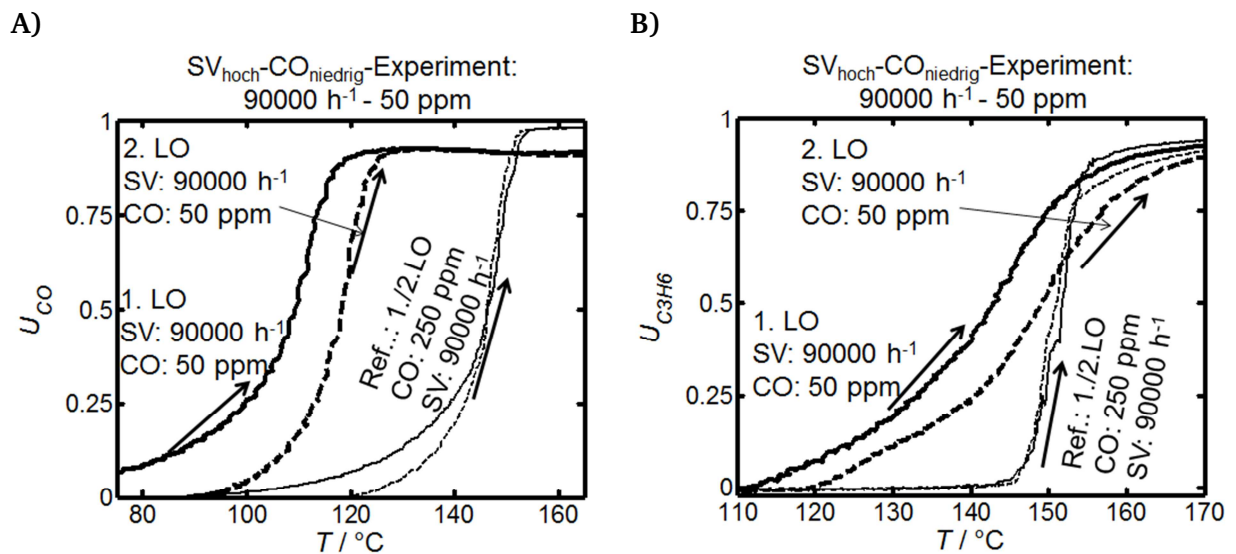


Abbildung 5Z: Vergleich der CO- a) und C₃H₆- b) Light-Off-Kurven, die während zweier aufeinander folgender Light-Off/Light-Down-Zyklen einmal unter Standard-Bedingungen mit einer verdreifachten Raumgeschwindigkeit (90000 h⁻¹) und einmal unter den gleichen Bedingungen aber einer verringerten CO-Konzentration (50 ppm) aufgezeichnet wurden. Die Experimente wurden durchgeführt um den Einfluss der Light-Off-Temperatur auf das Deaktivierungsphänomen zu untersuchen. Dem ersten der beiden Light-Off/Light-Down-Zyklen ging für beide Fälle jeweils eine oxidative Konditionierungsphase voraus.

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Zusatz zu Abbildung 18: Kreuzexperimente C_3H_6 Umsatz (der CO Umsatz wurde bereits in Abbildung 18 gezeigt)

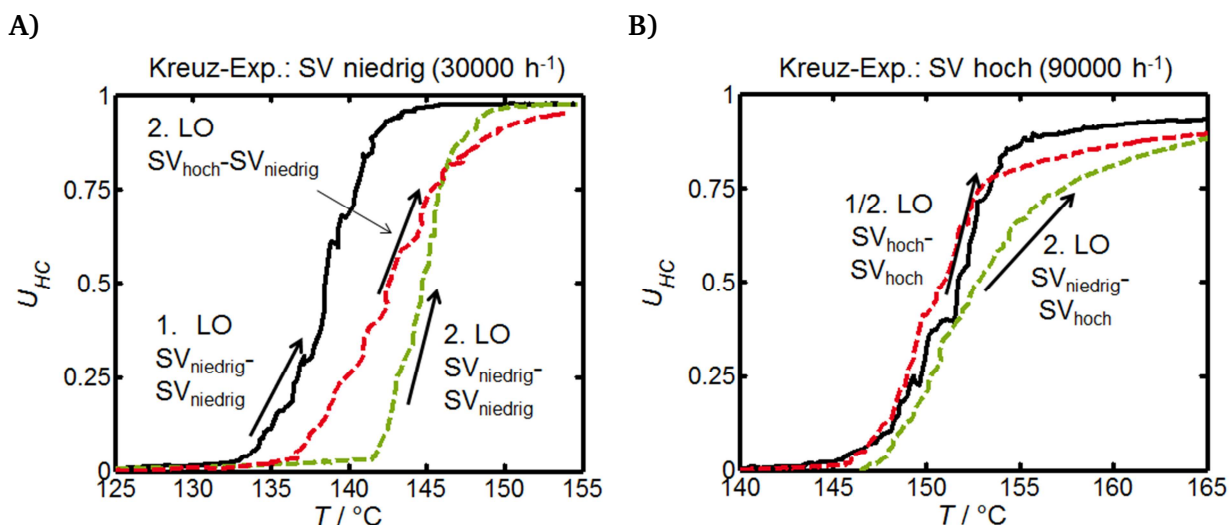


Abbildung S7: Der Effekt verschiedener Vorbehandlungen auf die C_3H_6 -Light-Off-Kurven bei einer SV von 30000 h^{-1} und bei 90000 h^{-1} . A) repräsentiert die C_3H_6 -Light-Off-Kurven bei der niedrigeren Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung (schwarz, 1. LO, $SV_{niedrig}-SV_{niedrig}$), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, $SV_{niedrig}-SV_{niedrig}$) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO $SV_{hoch}-SV_{niedrig}$). B) repräsentiert die Light-Off Kurven bei einer hohen Raumgeschwindigkeit nach einer Reaktivierung (schwarz, 1. LO, $SV_{hoch}-SV_{hoch}$), nach einer Deaktivierung bei niedriger SV (grün, 2. LO, $SV_{niedrig}-SV_{hoch}$) sowie nach einer Deaktivierung bei einer hohen SV (rot, 2. LO $SV_{hoch}-SV_{hoch}$).

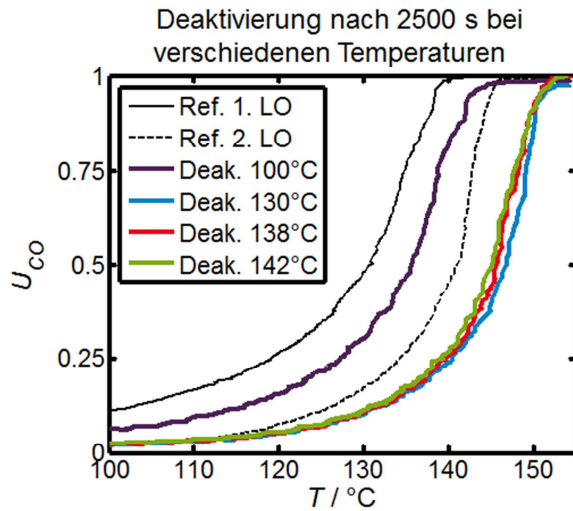
Unterschiedlich starke Verschiebungen der Light-Off-Kurven hin zu höheren Temperaturen lassen auf unterschiedliche viele abgelagerte HC-Intermediate auf der Katalysatoroberfläche schließen.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h^{-1} /90 000 h^{-1} , 250 ppm CO, 100 ppm C_3H_6 , 50 ppm NO, 10 % O_2 , 10 % CO_2 , 10 % H_2O , N_2 Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min).

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Vergleich der CO und C₃H₆ Light-Off-Kurven die nach 2500 s langen Deaktivierungsperioden bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden.

A)



B)

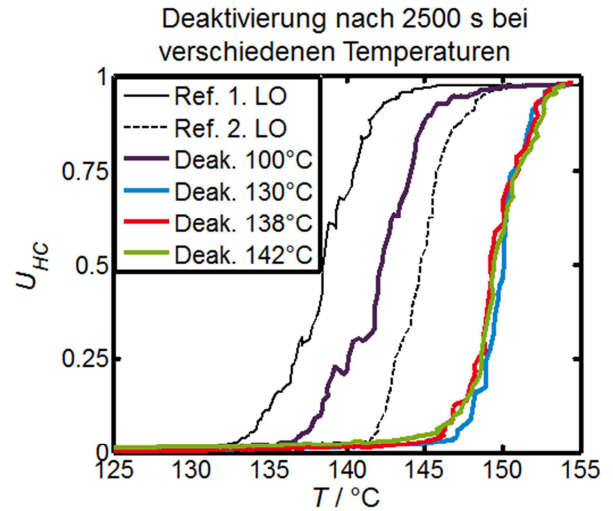


Abbildung 8Z: Vergleich der A) CO- und B) C₃H₆-Light-Off-Kurven, die nach 2500 s langen Deaktivierungsperioden bei verschiedenen Temperaturen (100, 130, 138, 142 °C) erhalten wurden. Die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard-Experimentes sind als Referenzwerte beigelegt. Alle Experimente wurden unter Standard Bedingungen durchgeführt. Ihnen ging eine oxidative Katalysator-Konditionierung bei 400 °C voraus.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Zusatz zu Abbildung 20: Transiente Deaktivierung bei einer konstanten Temperatur von 148 °C bei einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h⁻¹ (ein entsprechendes Experiment für eine Raumgeschwindigkeit von 30000 h⁻¹ wurde bereits in Abbildung 20 dargestellt).

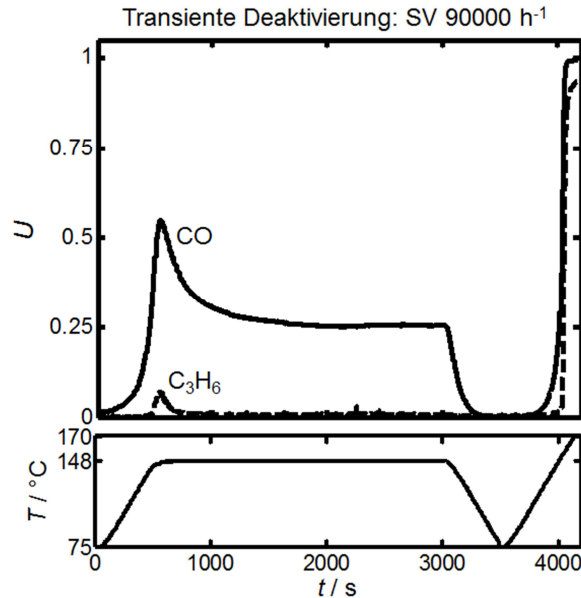


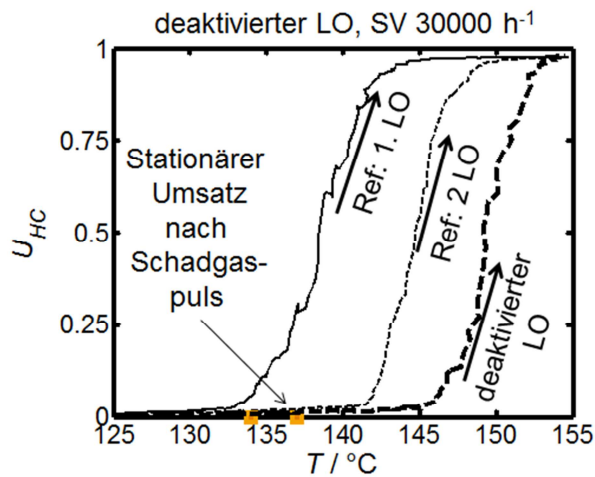
Abbildung 9Z: Deaktivierungsexperiment bei einer konstanten Temperatur, um die Dynamik des Effektes zu zeigen und um den unter den gegebenen Reaktionsbedingungen höchsten Grad der Deaktivierung zu erhalten. Das Katalysatoreinlass-Temperaturprofil sowie die CO- und C₃H₆-Umsätze während der 2500 s langen Deaktivierungsperiode bei einer Temperatur von 148 °C, gefolgt von einem Light-Down und einem regulären Light-Off sind der Abbildung zu entnehmen.

Reaktions-Bedingungen: SV 90 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)

Zusatz zu Abbildung 21: C₃H₆-Light-Off-Kurven nach der transienten Deaktivierung bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 und 90000 h⁻¹ (Die entsprechenden CO-Light-Off-Kurven wurden in Abbildung 21 gezeigt)

A)



B)

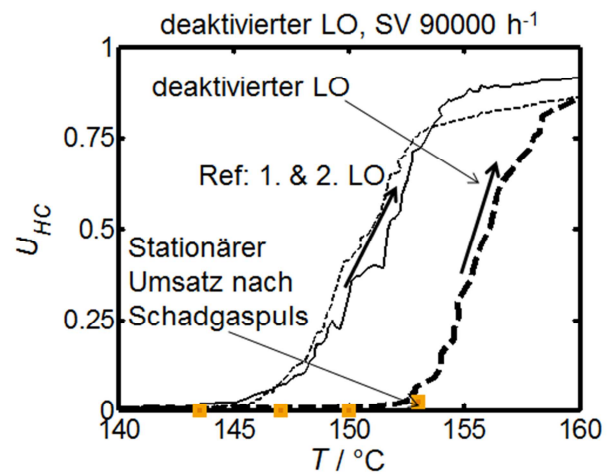


Abbildung 10Z: Vergleich der Light-Off-Kurven, die nach der transienten Deaktivierung aus Abbildung 20 bzw. Abbildung 8Z gemessen wurden mit den Umsatzwerten, die nach verschiedenen Deaktivierungspulsen erhalten wurden. Die erste und zweite Light-Off-Kurve des Standard Experimentes und des Standard Experimentes mit erhöhter Raumgeschwindigkeit (90000 h⁻¹) sind als Referenz beigegefügt.

Reaktions-Bedingungen: SV 30 000 h⁻¹/90 000 h⁻¹, 250 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 50 ppm NO, 10 % O₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, N₂ Füllgas, Konditionierung: gleicher Gasstrom ohne Schadgase, max. Temp.: 400 °C, 5 min

Verwendeter Katalysator: zeolithhaltiger Pt-Pd-Katalysator 1 (Bohrkern)